



SKRIPSI

PENGARUH PENAMBAHAN NiO DAN CeO_2 TERHADAP AKTIVITAS KATALITIK $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ PADA REAKSI OKSIDASI PARSIAL METANA

HAFSHAH MAHFUZH OH
NRP 1413 100 070

Dosen Pembimbing
Ir. Endang Purwanti S., MT
Hamzah Fansuri, Ph.D.

DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



SCRIPT

EFFECT OF ADDITION OF NiO AND CeO₂ ON La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} CATALYTIC ACTIVITY ON PARTIAL OXIDATION OF METHANE

HAFSHAH MAHFUZH OH
NRP 1413 100 070

Supervisors

Ir. Endang Purwanti S., MT
Hamzah Fansuri, Ph.D.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017

**PENGARUH PENAMBAHAN NiO DAN CeO₂ TERHADAP
AKTIVITAS KATALITIK La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} PADA REAKSI
OKSIDASI PARSIAL METANA**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh gelar
sarjana sains
pada program studi S-1 Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

HAFSHAH MAHFUZH OH
NRP. 1413 100 070

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN
ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

PENGARUH PENAMBAHAN NiO DAN CeO_2 TERHADAP AKTIVITAS KATALITIK $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ PADA REAKSI OKSIDASI PARSIAL METANA


SKRIPSI

Oleh:

HAFSHAH MAHFUZH OH
NRP 1413 100 070


Surabaya, 2 Agustus 2017
Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



Ir. Endang Purwanti S., MT
NIP. 19560110 198503 2 001

Dosen Pembimbing II



Hamzah Fansuri, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001



Mengetahui :

Kepala Departemen Kimia,

Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc
NIP. 19710616 199703 1 002

PENGARUH PENAMBAHAN NiO DAN CeO₂ TERHADAP AKTIVITAS KATALITIK La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} PADA REAKSI OKSIDASI PARSIAL METANA

Nama : Hafshah Mahfuzhoh
NRP : 1413100070
Jurusan : Kimia
Pembimbing 1 : Ir. Endang Purwanti S., MT
Pembimbing 2 : Hamzah Fansuri, S.Si., M.Si., Ph.D

ABSTRAK

Pengaruh penambahan NiO dan CeO₂ terhadap aktivitas katalitik La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (LSM 73) pada reaksi oksidasi parsial metana telah dilakukan. Oksida perovskit LSM 73 disintesis dengan metode *solid state*. Difraktometer sinar-X digunakan untuk karakterisasi oksida perovskit sebelum dan setelah reaksi. LSM 73, NiO dan CeO₂ dibentuk granul berdiameter ± 1 mm. Sebelum digunakan, katalis diaktivasi dengan mengalirkan O₂ 5% dengan laju 30 mL.menit⁻¹ dalam reaktor selama pemanasan *furnace* dari suhu ruang hingga tercapai suhu 600 °C. Setelah tercapai suhu 600 °C aliran O₂ dihentikan kemudian CH₄ 10% dialirkan dengan laju 30 mL.menit⁻¹ selama lima jam. Gas hasil reaksi dianalisis dengan *Gas Chromatography*. Hasil reaksi menunjukkan bahwa aktivitas katalitik LSM 73 berdasarkan konversi metana berkisar antara 51,11 - 56,41% selama 5 jam reaksi. Penambahan NiO pada LSM 73 berpengaruh terhadap kenaikan nilai konversi metana menjadi antara 58,12 - 61,37%. Penambahan CeO₂ pada LSM 73 berpengaruh terhadap kenaikan konversi metana pada jam ketiga reaksi.

Kata kunci : Oksida perovskit, oksidasi metana, LSM 73, NiO, CeO₂.

**EFFECT OF ADDITION OF NiO AND CeO₂ ON
La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} CATALYTIC ACTIVITY ON PARTIAL
OXIDATION OF METHANE**

Name : Hafshah Mahfuzhoh
NRP : 1413100070
Department : Chemistry
Supervisor 1 : Ir. Endang Purwanti S., MT
Supervisor 2 : Hamzah Fansuri, S.Si., M.Si., Ph.D

ABSTRACT

The effect of addition of NiO and CeO₂ on the catalytic activity of La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (LSM 73) on partial oxidation of methane has been performed. LSM 73 perovskite oxide is synthesized by solid state method. X-ray diffractometer are used to characterize the perovskite oxides before and after the reaction. LSM 73, NiO and CeO₂ were formed into granules with diameter ± 1 mm. The pretreated process is performed on the catalyst prior to the reaction. The catalyst is fed by 5% O₂ at flow rate of 30 mL.min⁻¹ in the reactor during furnace heating from room temperature to 600 °C. After reaching 600 °C the O₂ flow is stopped. The catalytic activity test begins when Gas CH₄ 10% was supplied with a flow rate of 30 mL.min⁻¹ for five hours. The gases from the reaction were analyzed by Gas Chromatography. The reaction results showed that the catalytic activity of LSM 73, based on methane conversion, ranged from 51.11 to 56.41% for 5 hours reaction. Addition of NiO to LSM 73 increase the methane conversion value ranged from 58,12 - 61,37%. Addition of CeO₂ to LSM 73 increase the methane conversion at the third hour of reaction.

Keywords : Perovskit oxide, methane oxidation, LSM 73, NiO, CeO₂.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan hidayahnya sehingga tugas akhir berjudul: Pengaruh Penambahan Nio Dan CeO_2 Terhadap Aktivitas Katalitik $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ Pada Reaksi Oksidasi Parsial Metana dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan dan dorongan dari semua pihak. Untuk ini, penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Ir. Endang Purwanti S., MT dan Hamzah Fansuri, Ph.D selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan bimbingan dan motivasi selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani selaku dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan dalam pengambilan mata kuliah.
3. Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si, M.Si yang banyak membantu dalam diskusi.
4. Ibu, Bapak dan adik-adik yang telah memberikan dukungan serta doa tanpa henti selama ini.
5. Teman-teman kelompok penelitian material penyimpan energi, teman-teman Al-Insan, CIS 1516, Anorthite yang selalu mendukung hingga terselesaikannya tugas akhir ini.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tugas akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga tugas akhir ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca. Amin.

Surabaya, 26 Juli 2017

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK	v
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Oksidasi Parsial Metana	7
2.2 Katalis.....	10
2.3 Perovskit.....	12
2.4 Substitusi Pada Oksida Perovskit	14
2.5 Metode Sintesis Perovskit	15
2.6 Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction)	16
2.7 Gas Chromatography (GC)	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	23
3.1 Alat dan Bahan.....	23
3.1.1 Alat	23
3.1.2 Bahan.....	23
3.2 Metode Penelitian	24
3.2.1 Sintesis Perovskit	24
3.2.2 Uji Aktivitas Katalitik	26
3.2.3 Analisa Produk	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	29
4.1 Sintesis Perovskit LSM 73	29
4.2 Karakterisasi Material	31
4.2.1 LSM 73 Hasil Sintesis	31
4.2.2 NiO dan CeO ₂	32
4.2.3 LSM 73 Setelah Reaksi	32

4.3 Uji Aktivitas Katalitik	33
4.3.1 Konversi Metana dengan katalis LSM 73	36
4.3.2 Pengaruh Penambahan Katalis NiO	39
4.3.3 Pengaruh Penambahan Katalis CeO ₂	41
BAB V PENUTUP.....	45
5.1 Kesimpulan	45
5.2 Saran	45
DAFTAR PUSTAKA	47
LAMPIRAN.....	53
BIODATA PENULIS	75

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Representasi termodinamika oksidasi parsial metana (York dkk., 2003).....	7
Gambar 2.2	Skema distribusi panas pada mekanisme oksidasi tak langsung (PRR) (York dkk., 2003).....	8
Gambar 2.3	Komposisi gas pada kesetimbangan reaksi oksidasi parsial metana (Tsang dkk., 1995).....	9
Gambar 2.4	Ilustrasi struktur ideal perovskit ABO_3 (Feng dkk., 2008).....	12
Gambar 2.5	Difusi partikel pada reaksi solid state (Athayde dkk., 2016).....	15
Gambar 2.6	Ilustrasi terbentuknya sinar-X $K\alpha$ (West, 2014).	16
Gambar 2.7	Skema difraksi sinar-X (West, 2014).....	17
Gambar 2.8	Hamburan sinar-X pada suatu kristal (West, 2014).....	18
Gambar 2.9	Difraktogram sinar-X LSM (Marrero dkk., 2013).....	18
Gambar 2.10	Skema kerja <i>gas chromatography</i> (GC) (Harvey, 2000).....	20
Gambar 2.11	Efek temperatur pada kromatogram (a) Isothermal 40 °C; (b) Isotermal 145 °C dan (c) Terprogram dari 30 °C hingga 180 °C (Skoog dkk., 2004).....	21
Gambar 3.1	Reaktor Fixed-bed untuk uji aktivitas katalitik...	24
Gambar 3.2	Proses kalsinasi tahap pertama, dan (→) suhu turun.....	25
Gambar 3.3	Proses kalsinasi tahap kedua, dan (→) suhu turun.....	26
Gambar 3.4	Tahapan reaksi oksidasi parsial metana.....	27
Gambar 4.1	Sampel LSM 73 (a) Sebelum kalsinasi (b) setelah kalsinasi.....	30

Gambar 4.2	Difraktogram sinar-X: a) LSM 73 (setelah reaksi), b) LSM 73 dan c) Standar PDF 00-0355-1353 LaMnO_3	31
Gambar 4.3	Difraktogram sinar-X: a) CeO_2 dan b) CeO_2 standar PDF 01-081-0792.....	32
Gambar 4.4	Difraktogram sinar-X: a) CeO_2 dan b) CeO_2 standar PDF 01-081-0792.....	33
Gambar 4.5	Pelet (atas) Granul (bawah): (a) NiO , (b) CeO_2 , (c) LSM 73.....	34
Gambar 4.6	Kromatogram hasil analisis LSM 73 pada waktu reaksi 1 jam.....	35
Gambar 4.7	Kurva kalibrasi metana.....	35
Gambar 4.8	Hasil analisis konversi metana pada suhu $600\text{ }^\circ\text{C}$	38
Gambar 4.9	LSM 73- NiO (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi.....	41
Gambar 4.10	LSM 73- CeO_2 : (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi.....	42

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Massa reaktan yang dibutuhkan untuk sintesis 25 gram oksida perovskit LSM 73	25
-----------	--	----

Karya ini kupersembahkan untuk Ibu, Ayah, dan semua keluarga

Dosen pembimbing dan penguji

Keluarga ANORTHITE (Kimia 2013)

serta seluruh teman-teman yang selalu memotivasi

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sumber energi utama yang digunakan sebagai bahan baku konsumsi energi di Indonesia berasal dari minyak bumi, batubara dan gas alam. Berdasarkan data yang diperoleh dari Dewan Energi Nasional (DEN) Republik Indonesia, total konsumsi energi nasional pada tahun 2014 sebesar 215 juta TOE (*Tonnes Oil Equivalent*) dengan konsumsi energi yang berasal dari minyak bumi sebesar 88 juta TOE (41,0%), batubara sebesar 69 juta TOE (32,3%), dan gas alam sebesar 42 juta TOE (19,7%). Dari data konsumsi energi tersebut, penggunaan gas alam (19,7%) paling rendah dibandingkan dengan penggunaan minyak bumi (41,0%) dan batubara (32,3%), sedangkan jumlah 42 juta TOE termasuk jumlah yang sedikit dibandingkan total cadangan gas alam yang terdapat di Indonesia yaitu sebesar 3,33 milyar TOE sehingga masih terdapat cadangan gas alam yang berlimpah dan belum dimanfaatkan (Dewan Energi Nasional, 2015).

Komponen utama yang terkandung dalam gas alam adalah metana. Gas alam dengan jumlah besar terdapat di beberapa sektor yaitu pada pabrik kimia, kilang, sumur minyak serta tempat pembuangan sampah. Banyaknya gas metana yang terdapat di alam dapat menjadi salah satu masalah pencemaran. Metana terdapat dalam fasa gas sehingga dapat terlepas ke atmosfer dan meningkatkan efek gas rumah kaca (Al-Sayari, 2013). Dampak pencemaran oleh metana dapat diminimalisir dengan mengkonversi metana menjadi senyawa kimia lain yang lebih bermanfaat. Salah satunya adalah reaksi konversi metana menjadi *synthesis gas* ($\text{CO} + \text{H}_2$) (Enger dkk., 2008).

Reaksi oksidasi metana menjadi *synthesis gas* (*syngas*) menjadi perhatian para peneliti karena *syngas* kemudian dapat diubah menjadi zat lain yang bermanfaat seperti metanol maupun hidrokarbon lainnya. Reaksi oksidasi metana menghasilkan *syngas*

dapat melalui berbagai reaksi, yaitu reaksi oksidasi parsial metana seperti ditunjukkan pada Persamaan (1.1) dan reaksi *steam* dan *dry reforming* seperti ditunjukkan pada Persamaan (1.2) dan Persamaan (1.3) (Zhu dkk., 2004).



Berdasarkan persamaan (1.1) hingga Persamaan (1.3) dapat diketahui rasio produk $\text{H}_2:\text{CO}$ yang dihasilkan pada reaksi oksidasi parsial metana adalah 2:1, sedangkan pada proses *steam* dan *dry reforming*, rasio produk $\text{H}_2:\text{CO}$ yang dihasilkan 3:1 dan 1:1. Dari ketiga jenis reaksi oksidasi metana tersebut, reaksi oksidasi parsial metana merupakan reaksi yang memiliki kelebihan dibandingkan reaksi lainnya. Rasio produk $\text{H}_2:\text{CO}$ sebesar 2:1 termasuk rasio yang ideal untuk proses selanjutnya dalam pembentukan senyawa lainnya yang lebih bermanfaat seperti metanol (Lunsford, 2000).

Reaksi oksidasi parsial metana menjadi *syngas* dapat terjadi pada suhu tinggi ($>1127^\circ\text{C}$). Karena penggunaan suhu yang terlalu tinggi, maka suhu pada proses reaksi oksidasi parsial metana harus diturunkan agar efisiensi bertambah. Cara yang dapat digunakan agar efisiensi oksidasi parsial metana dapat bertambah yaitu dengan penggunaan katalis. Dengan penggunaan katalis, reaksi dapat terjadi pada suhu yang lebih rendah dibandingkan tanpa katalis. Penggunaan katalis pada reaksi oksidasi parsial metana juga dapat meningkatkan nilai konversi metana serta meningkatkan selektivitas produk yang dihasilkan yaitu CO dan H_2 (Tsang dkk., 1995).

Katalis yang dapat digunakan pada reaksi oksidasi parsial metana salah satunya adalah oksida perovskit (Melchiori dkk., 2014). Perovskit adalah suatu oksida logam dengan rumus ABO_3 . Situs A merupakan ion-ion logam alkali, alkali tanah, ataupun

tanah jarang (lantanida) dengan jari-jari lebih besar dibandingkan situs B yang berupa ion-ion logam transisi (Feng dkk., 2008). Situs A dan situs B pada perovskit dapat disubstitusi lebih dari satu jenis kation. Salah satu jenis perovskit yang memiliki situs A lebih dari satu kation ialah $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM 73) (Zhang dkk., 2000). Perovskit berbasis La-Mn memiliki kestabilan termal yang baik sehingga dapat digunakan pada reaksi oksidasi parsial metana yang pada umumnya terjadi pada suhu tinggi yaitu pada suhu 500 – 900 °C. Substitusi situs A pada perovskit berbasis La-Mn dengan ion Sr^{2+} dapat meningkatkan aktivitas katalitik pada reaksi oksidasi metana (Arai dkk., 1986). Substitusi kation pada situs A dapat menyebabkan oksida perovskit dalam keadaan non stoikiometri dan mempengaruhi kekosongan oksigen (*Oxygen vacancies*) yang dilengkapi dengan pembentukan elektron pada struktur perovskit ($\text{A}_{(1-x)}\text{A}'_x\text{BO}_{3-\delta}$) sehingga perovskit memiliki konduktivitas elektronik (*electronic conductivity*) (Sunarso dkk., 2008).

Keunggulan dari perovskit ialah memiliki aktivitas katalitik yang baik pada reaksi oksidasi. Oksida perovskit dapat melepaskan ion oksigen dari kisi kristal perovskit tanpa mengubah struktur perovskit tersebut. Ion oksigen yang dilepaskan kemudian digunakan untuk mengoksidasi metana. Setelah ion oksigen terlepas, maka akan terjadi kekosongan oksigen (*oxygen vacancies*) pada kisi kristal. Kekosongan oksigen pada kisi kristal tersebut kemudian akan terisi lagi dengan ion oksigen lain melalui proses re-oksidasi. Sehingga perovskit juga memiliki kemampuan sebagai penghantar ion oksigen (*oxygen ion conductor*) (Setyaningsih dkk., 2016) namun LSM 73 memiliki konduktivitas ionik yang rendah (Jiang, 2002).

Pada reaksi oksidasi parsial metana, jumlah oksigen yang digunakan harus dibatasi dan dikontrol dengan baik agar tidak terdapat kelebihan oksigen. Oksigen yang berlebih dapat menyebabkan pembentukan senyawa lain seperti CO_2 sehingga *syngas* yang terbentuk akan berkurang. Oksigen kisi yang terdapat

pada struktur perovskit dapat dimanfaatkan sebagai sumber oksigen pada reaksi oksidasi parsial metana serta memiliki selektivitas pembentukan *syngas* yang tinggi (Wei dkk., 2008).

Selain terdapat pada perovskit, senyawa kimia lain yang memiliki konduktivitas elektronik yang baik adalah NiO (Arai dkk., 1986 dan Sandoval dkk., 2014) dan senyawa yang memiliki sifat konduktivitas ionik yang baik adalah CeO₂ (Zhu dkk., 2008). NiO serta CeO₂ juga memiliki oksigen kisi sehingga dapat berperan dalam reaksi oksidasi parsial metana (Trovarelli, 1996 dan Choudhary dkk., 1993).

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, oksida perovskit LSM 73 memiliki konduktivitas elektronik yang baik namun memiliki konduktivitas ionik yang rendah (Jiang, 2002). Senyawa NiO memiliki konduktivitas elektronik yang baik sedangkan senyawa CeO₂ memiliki konduktivitas ionik yang baik. LSM 73, NiO serta CeO₂ memiliki oksigen kisi yang dapat berfungsi sebagai sumber oksigen pada reaksi oksidasi parsial metana. Oleh karena itu perlu dilakukan uji aktivitas katalitik LSM 73 dengan penambahan NiO serta LSM 73 dengan penambahan CeO₂ agar dapat diketahui pengaruh penambahan NiO dan CeO₂ terhadap aktivitas katalitik LSM 73 yang dapat diketahui berdasarkan nilai konversi metana yang dihasilkan. Pengujian konversi metana dilakukan pada suhu 600 °C dan diamati pada waktu reaksi 1, 2, 3 dan 5 jam.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang hendak dicapai pada penelitian ini adalah untuk mendapatkan informasi tentang aktivitas katalitik oksida perovskit LSM 73, pengaruh penambahan NiO dan CeO₂ pada aktivitas katalitik LSM 73, serta pengaruh waktu reaksi terhadap nilai konversi metana.

1.4 Manfaat Penelitian

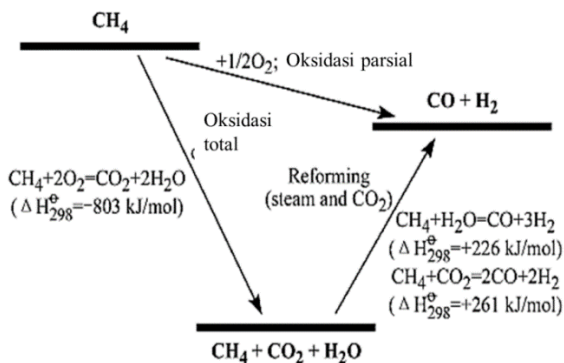
Penelitian ini menghasilkan informasi yang berkaitan dengan aktivitas katalitik LSM 73, pengaruh penambahan NiO dan CeO₂ terhadap aktivitas katalitik LSM 73 pada reaksi oksidasi parsial metana. Hasil penelitian ini dapat digunakan dalam pengembangan katalis yang efektif pada konversi metana melalui reaksi oksidasi parsial metana.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Oksidasi Parsial Metana

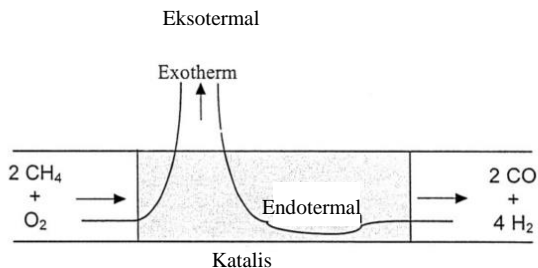
Metana merupakan komponen utama dari gas alam. Pemanfaatan metana dalam gas alam masih sedikit, sehingga penelitian konversi metana menjadi senyawa kimia lainnya banyak dilakukan oleh para peneliti. Salah satu reaksi yang sering diteliti adalah reaksi oksidasi parsial metana (OPM) menjadi *syngas* ($\text{CO} + \text{H}_2$). Reaksi ini secara termodinamika dapat dicapai melalui dua jalur yaitu reaksi langsung metana menjadi *syn gas* atau melalui pembentukan CO_2 terlebih dahulu untuk selanjutnya bereaksi dengan metana menjadi *syngas* (Gambar 2.1). Konversi metana menjadi *syngas* melalui reaksi oksidasi parsial metana memiliki kelebihan yaitu rasio produk $\text{H}_2:\text{CO}$ yang dihasilkan 2:1. Rasio tersebut termasuk rasio yang ideal untuk proses selanjutnya dalam pembentukan senyawa lainnya yang lebih bermanfaat seperti metanol (York dkk., 2003).



Gambar 2.1 Representasi termodinamika oksidasi parsial metana (York dkk., 2003)

Mekanisme reaksi oksidasi metana menjadi *syngas* dibagi menjadi dua jenis, yaitu mekanisme oksidasi tak langsung dan

mekanisme oksidasi langsung. Mekanisme oksidasi tak langsung meliputi reaksi pembakaran sempurna metana diikuti dengan reaksi *steam* dan *dry reforming*. Mekanisme ini disebut juga dengan “Mekanisme Pembakaran dan Reaksi Reforming (PRR)”. Pada mekanisme PRR, profil suhu reaksi tidak seragam pada bagian depan dan belakang seperti tertera pada Gambar 2.2. Reaksi diawali dengan pembakaran sempurna metana dan oksigen menghasilkan karbondioksida dan air. Reaksi ini merupakan reaksi eksoterm. Karbondioksida dan air yang dihasilkan kemudian akan bereaksi dengan metana yang belum bereaksi. Reaksi yang terjadi antara karbondioksida dan air dengan metana ialah *steam* (H_2O) dan *dry* (CO_2) *reforming* yang termasuk reaksi endoterm. Produk yang terbentuk dari reaksi *steam* dan *dry reforming* ialah *syngas*. Representasi termodinamika serta tahapan reaksi PRR tertera pada Gambar 2.1. Pada mekanisme PRR, dapat diketahui bahwa selektivitas CO_2 dan H_2O lebih tinggi dibandingkan dengan selektivitas *syngas*, sehingga *syngas* merupakan produk samping (York dkk., 2003).



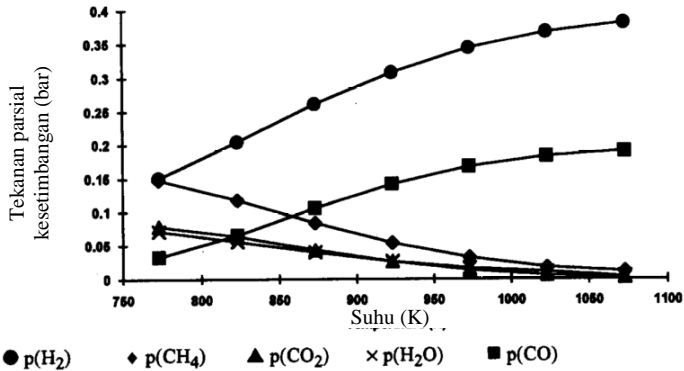
Gambar 2.2 Skema distribusi panas pada mekanisme oksidasi tak langsung (PRR) (York dkk., 2003)

Pada mekanisme oksidasi langsung, permukaan karbon dan oksigen bereaksi langsung membentuk produk utama *syngas* seperti yang tertera pada Gambar 2.1. Mekanisme ini disebut juga dengan “Mekanisme Oksidasi Parsial Langsung (OPL)”.

Mekanisme reaksi pembentukan *syngas* ditunjukkan pada Persamaan (2.1) hingga (2.3).



Reaksi oksidasi parsial metana menjadi *syngas* dapat terjadi pada suhu >1400 K tanpa penggunaan katalis. Penggunaan katalis dapat menurunkan suhu terjadinya kesetimbangan termodinamika sehingga reaksi oksidasi parsial metana dapat terjadi pada suhu yang lebih rendah dengan penggunaan katalis. Dengan penggunaan katalis, *yield* yang tinggi dari pembentukan *syngas* didapatkan pada suhu reaksi sekitar 1023 K.



Gambar 2.3 Komposisi gas pada kesetimbangan reaksi oksidasi parsial metana (Tsang dkk., 1995)

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3, selektivitas CO dan H₂ meningkat dengan bertambahnya suhu reaksi. Nilai konversi (>90%) dan selektivitas (>90%) yang tinggi pada reaksi oksidasi parsial metana menjadi *syngas* didapat pada suhu reaksi di atas 1000 K (Tsang dkk., 1995).

2.2 Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat mempercepat jalannya suatu reaksi kimia. Pada umumnya katalis ditambahkan dengan jumlah kecil ke dalam suatu reaksi. Adanya katalis dalam suatu reaksi akan menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi akan berlangsung lebih cepat. Katalis akan bereaksi dengan reaktan membentuk senyawa intermediet sehingga produk terbentuk lebih cepat. Katalis akan diperoleh kembali setelah produk terbentuk (Deutschmann dkk., 2009).

Katalis dikelompokkan menjadi dua jenis yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen ialah katalis yang memiliki fasa sama dengan reaktan sedangkan katalis heterogen ialah katalis yang berbeda fasa dengan reaktannya. Katalis heterogen memiliki keunggulan yaitu mudah dipisahkan dari produk setelah reaksi karena fasa katalis yang digunakan berbeda dengan fasa reaktan dan produk yang dihasilkan (Deutschmann dkk., 2009).

Pada suatu reaksi kimia dengan penggunaan katalis heterogen, tahap-tahap reaksi yang terjadi yaitu:

1. Adsorpsi reaktan pada permukaan katalis.
2. Proses terjadinya reaksi.
3. Desorpsi produk yang telah terbentuk.

Setelah proses desorpsi dari produk yang terbentuk pada tahap akhir proses katalisis, maka katalis akan terbentuk kembali (Ziff dkk., 1986).

Kemampuan katalis dalam mengkatalisis reaksi disebut juga dengan aktivitas katalitik. Aktivitas katalitik suatu katalis dapat diketahui dari jumlah reaktan yang berubah menjadi produk yang diinginkan pada suatu reaksi yang disebut dengan konversi. Konversi adalah jumlah mol reaktan yang diubah per jumlah mol reaktan awal dan dapat dirumuskan sebagaimana ditunjukkan pada Persamaan 2.4.

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (2.4)$$

dengan, X_A : Konversi reaktan
 N_{A0} : Jumlah reaktan awal
 N_A : Jumlah reaktan akhir

Selain dari nilai konversi, kemampuan katalis juga dapat diketahui berdasarkan selektivitasnya. Selektivitas adalah kemampuan katalis untuk membentuk suatu produk tertentu. Selektivitas didefinisikan sebagai jumlah mol produk tertentu yang terbentuk per jumlah total mol reaktan yang terkonversi seperti yang dirumuskan pada Persamaan 2.5.

$$S_P = \frac{N_P}{N_{A0} - N_A} \quad (2.5)$$

dengan, S_P : Selektivitas produk P
 N_P : Jumlah produk P
 N_{A0} : Jumlah reaktan A awal
 N_A : Jumlah reaktan A akhir

Hasil dari suatu reaksi katalisis dapat diketahui berdasarkan *yield*. *Yield* adalah jumlah mol produk tertentu yang terbentuk per jumlah mol reaktan awal. *Yield* dirumuskan seperti pada Persamaan 2.6.

$$Y_P = \frac{N_P}{N_{A0}} \quad (2.6)$$

dengan, Y_P : *Yield* produk P
 N_P : Jumlah produk P
 N_{A0} : Jumlah reaktan awal

Dari definisi konversi, selektivitas dan *yield* yang telah dirumuskan pada Persamaan 2.4 hingga Persamaan 2.6, maka

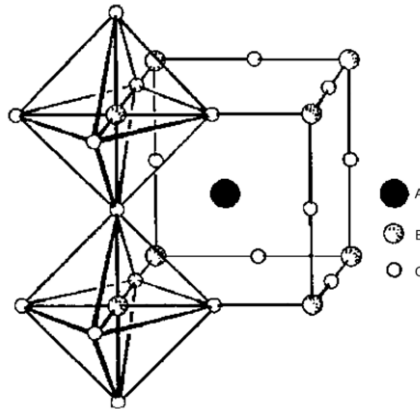
didapatkan hubungan antara ketiganya yang dirumuskan pada Persamaan 2.7.

$$Y_p = S_p \cdot X_p \quad (2.7)$$

(Thybaut dan Marin, 2008)

2.3 Perovskit

Perovskit adalah suatu senyawa oksida logam yang memiliki rumus molekul ABO_3 . Struktur ideal perovskit berupa struktur kristal kubus, seperti yang tertera pada Gambar 2.4. Situs A dan B merupakan kation, sedangkan O adalah anion. Situs A pada perovskit diisi oleh kation yang memiliki jari-jari besar seperti ion logam pada golongan alkali, alkali tanah, ataupun ion logam tanah jarang (lantanida dan aktanida). Sedangkan situs B diisi oleh kation yang memiliki jari-jari lebih kecil seperti ion logam golongan transisi (Feng dkk., 2008).



Gambar 2.4 Ilustrasi struktur ideal perovskit ABO_3
(Feng dkk., 2008)

Secara geometris, struktur perovskit yang ideal dapat dilihat dari perbandingan panjang ikatan A-O ($D_{(A-O)}$) terhadap

panjang ikatan B-O ($D_{(B-O)}$). Perbandingan yang ideal antara $D_{(A-O)}:D_{(B-O)}$ ialah $\sqrt{2}:1$ seperti ditunjukkan pada Persamaan 2.8 hingga Persamaan 2.10.

Apabila panjang ikatan diasumsikan dengan jumlah dari jari-jari ion, maka nilai t yang ideal adalah 1. Akan tetapi tidak semua perovskit memiliki struktur ideal. Batasan toleransi kestabilan perovskit yang dirumuskan oleh Goldschmidt ialah dengan nilai faktor toleransi (t) 0,8 - 1,0 dengan $r_A > 0,090$ nm dan $r_B > 0,051$ nm. Faktor toleransi Goldschmidt dapat diketahui dengan Persamaan 2.11. Kation-kation pada struktur perovskit dapat diganti/ disubstitusi asalkan masih memenuhi syarat faktor toleransinya (Tanaka dkk., 2001).

$$D_{(A-O)}:D_{(B-O)} = \sqrt{2}:1 \quad (2.8)$$

$$(r_A + r_O):(r_B + r_O) = \sqrt{2}:1 \quad (2.9)$$

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.10)$$

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$

Perovskit dapat diaplikasikan sebagai material yang memiliki sifat elektronik. Selain itu, material perovskit dapat diaplikasikan sebagai katalis pada reaksi oksidasi-reduksi (Tanaka dkk., 2001). Oksida perovskit dapat mengalami reduksi maupun oksidasi. Saat oksigen kisi dilepaskan, oksida perovskit akan mengalami kekosongan oksigen (*oxygen vacancies*) serta pada kation situs B yang berasal dari logam golongan transisi dengan muatan ion yang beragam akan mengalami proses reduksi. Proses pelepasan ion oksigen dari perovskit tidak menyebabkan perubahan struktur yang berarti karena kekosongan oksigen akan diisi kembali melalui proses re-oksidasi dan muatan kation situs B akan teroksidasi kembali seperti muatan semula. Penggunaan

oksida perovskit sebagai katalis pada proses oksidasi bersifat reversible (Pena dan Fierro, 2001). Dengan peristiwa lepasnya oksigen kisi pada perovskit, maka perovskit memiliki kemampuan sebagai penghantar ion oksigen (*oxygen ion conductor*) (Setyaningsih dkk., 2016). Selain itu perovskit juga memiliki stabilitas termal yang baik pada suhu tinggi (Melchiori dkk., 2014).

2.4 Substitusi Pada Oksida Perovskit

Substitusi parsial suatu kation pada situs A atau situs B perovskit dapat mempengaruhi sifat dan kemampuan suatu perovskit dalam mengkatalisis suatu reaksi. Sehingga substitusi kation situs A dan situs B dengan ion-ion sejenis pada struktur perovskit adalah suatu strategi utama para peneliti untuk meningkatkan kemampuan perovskit sebagai katalis pada suatu reaksi yang diinginkan (Teraoka dkk., 1988).

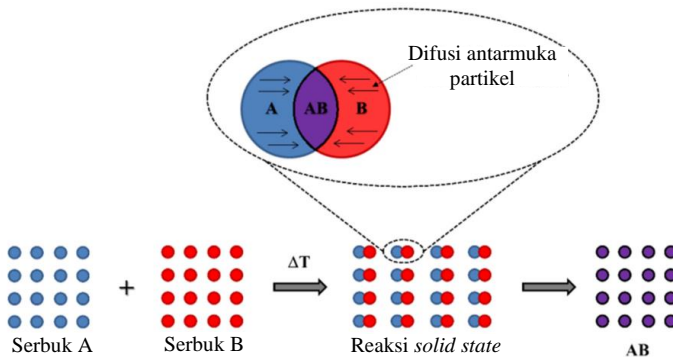
Substitusi parsial pada perovskit dapat menyebabkan cacat titik non stoikiometri pada kristal karena terdapat perubahan komposisi kristal (Pena dan Fierro, 2001). Penambahan ion logam pada situs A dapat mempengaruhi oksigen non stoikiometri serta kestabilan perovskit. Jumlah kekosongan oksigen dapat diatur dengan komposisi ion logam pada situs A (TaHERi, 2008). Jumlah kekosongan oksigen (*Oxygen vacancies*) yang dilengkapi dengan pembentukan elektron pada struktur perovskit ($A_{(1-x)}A'_xBO_{3-\delta}$) sehingga memiliki perovskit memiliki konduktivitas elektronik (*electronic conductivity*) (Sunarso dkk., 2008).

Kemampuan oksida perovskit sebagai penghantar ion oksigen dapat dimodifikasi dengan pengaturan komposisi kation penyusun perovskit (Teraoka dkk., 1988). Aktivitas katalitik perovskit sebagai katalis dalam reaksi oksidasi dapat dikendalikan melalui pengaturan situs B yang berupa kation logam golongan transisi. Kation logam transisi memiliki muatan valensi beragam sehingga dapat mengalami oksidasi dan reduksi saat terjadi kekosongan oksigen akibat reaksi maupun saat terjadi re-oksidasi (Tanaka dkk., 2001).

2.5 Metode Sintesis Perovskit

Oksida perovskit dapat disintesis melalui berbagai macam metode. Metode-metode sintesis oksida perovskit diantaranya adalah metode sol gel, metode kopresipitasi, metode hidrotermal dan metode *solid state*. Metode sintesis yang sering digunakan salah satunya adalah metode *solid state*. Keunggulan dari metode *solid state* adalah metode ini mudah serta cepat untuk sintesis perovskit (Athayde dkk., 2015).

Sintesis oksida perovskit dengan metode *solid state* yaitu dengan mencampurkan senyawa oksida yang berupa serbuk. Senyawa oksida yang digunakan biasanya berupa garam karbonat dan diikuti dengan proses pemanasan pada suhu sekitar 1200°C. Proses ini dilakukan selama 8 hingga 24 jam agar kation-kation dari reaktan dapat membentuk struktur perovskit. Reaksi terjadi pada antarmuka campuran reaktan dan terjadi proses difusi antarmuka partikel reaktan hingga membentuk produk. Proses difusi partikel pada reaksi *solid state* ditunjukkan pada Gambar 2.5



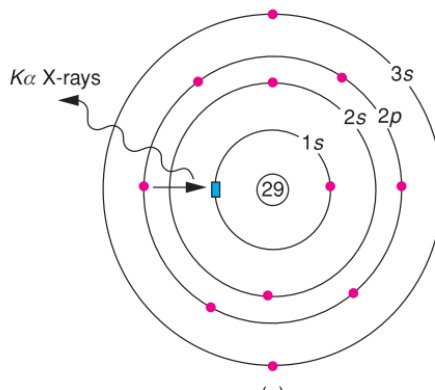
Gambar 2.5 Difusi partikel pada reaksi *solid state*
(Athayde dkk., 2016)

Reaksi *solid state* juga dapat dilakukan dengan proses *milling* yang berkelanjutan dengan kecepatan rotasi tinggi untuk memperoleh hasil perovskit dengan distribusi partikel yang lebih

baik. Proses *milling* ini disebut juga dengan proses *mechanochemical* (Athayde dkk., 2015).

2.6 Difraksi Sinar-X (*X-Ray Diffraction*)

Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m) dan berada di antara sinar- γ dan sinar ultraviolet (UV) pada spektrum elektromagnetik. Spektrum sinar-X memiliki dua komponen, yaitu spektrum dengan rentang panjang gelombang yang lebar, serta spektrum monokromatis dengan suatu panjang gelombang tertentu yang menandakan suatu logam tertentu (West, 2014).

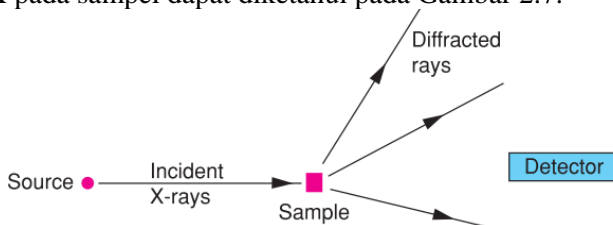


Gambar 2.6 Ilustrasi terbentuknya sinar-X $K\alpha$ (West, 2014)

Ketika suatu berkas elektron ditembakkan pada suatu logam, maka akan terjadi ionisasi dan elektron 1s pada kulit K akan terlepas sehingga terjadi kekosongan elektron pada kulit K. Kemudian elektron pada orbital 2p kulit L akan mengisi kekosongan elektron pada orbital 1s kulit K sehingga melepaskan energi yaitu sinar-X seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6. Sinar-X yang dilepaskan disebut juga dengan radiasi $K\alpha$. Jumlah sinar-X yang dihasilkan sebanding dengan jumlah atom yang terdapat pada suatu sampel. Sinar-X ($K\alpha$) yang dilepaskan pada

setiap atom berbeda-beda, sehingga dapat dijadikan dasar untuk karakterisasi suatu senyawa (West, 2014).

Pada metode karakterisasi difraksi sinar-X, berkas sinar yang digunakan adalah sinar-X monokromatik pada panjang gelombang tertentu. Berkas sinar-X monokromatis kemudian ditembakkan pada sampel kristal yang memiliki banyak kemungkinan orientasi kisi kristal. Setelah ditembakkan dengan berkas sinar-X, sinar-X yang mengenai setiap kisi suatu bidang kristal yang diorientasikan pada sudut Bragg, θ , maka akan didifraksikan. Sinar-X yang didifraksikan akan dideteksi oleh detektor yang terhubung dengan komputer sehingga dapat diketahui difraktogram sampel tersebut. Skema umum difraksi sinar-X pada sampel dapat diketahui pada Gambar 2.7.



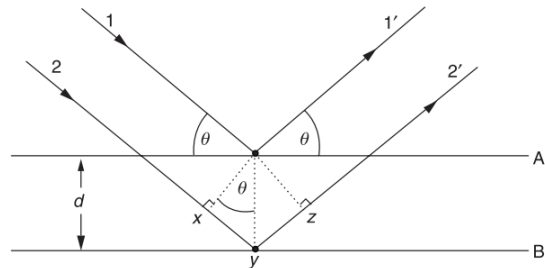
Gambar 2.7 Skema difraksi sinar-X (West, 2014)

Peristiwa yang terjadi saat suatu bidang kristal dikenai oleh sinar-X ditunjukkan pada Gambar 2.8. Ketika seberkas sinar-X dengan panjang gelombang (λ) tertentu mengenai suatu atom pada bidang pertama (A) dan bidang kedua (B), maka perbedaan jarak tempuh sinar pada kedua bidang tersebut sebanding dengan panjang gelombang. Hubungan ini dikenal dengan Hukum Bragg yang ditunjukkan pada Persamaan (2.12) dengan jarak antar dua bidang A dan B adalah d , serta sudut θ adalah sudut difraksi.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.12)$$

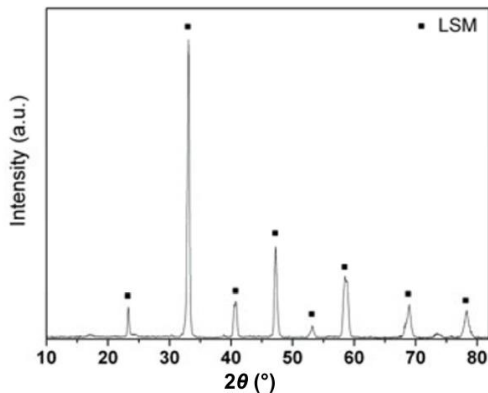
Pada umumnya, XRD digunakan untuk identifikasi kualitatif fasa kristalin ataupun identifikasi suatu senyawa. Setiap

fasa kristal memiliki pola karakteristik XRD tertentu yang berfungsi sebagai sidik jari untuk keperluan identifikasi. Identifikasi suatu kristal ataupun senyawa dapat dilihat melalui pola difraksi, yaitu posisi puncak difraksi (West, 2014).



Gambar 2.8 Hamburan sinar-X pada suatu kristal (West, 2014)

Difraktogram dari oksida perovskit LSM 73 hasil penelitian Marrero dkk. (2013) ditunjukkan pada Gambar 2.9. Berdasarkan data JCPDS-*International Center for Diffraction Data* (ICDD) Nomor PDF 401100, puncak khas LSM 73 muncul pada $2\theta = 32,66; 46,70; 58,45$ dan $68,44^\circ$.



Gambar 2.9 Difraktogram sinar-X LSM (Marrero dkk., 2013)

2.7 Gas Chromatography (GC)

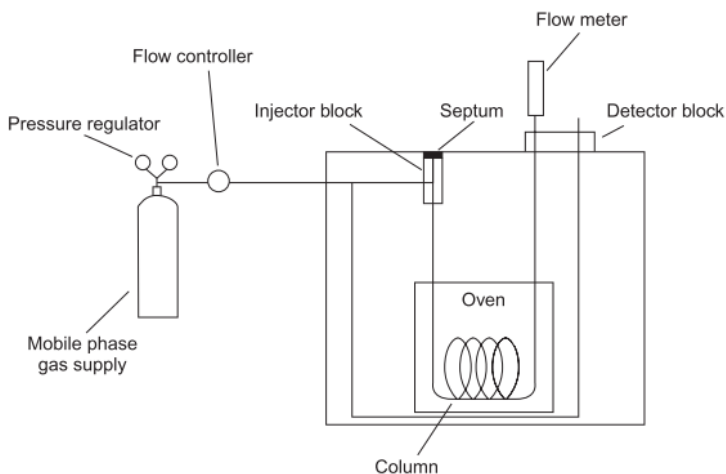
Gas kromatografi terbagi menjadi dua jenis berdasarkan fasa diamnya yaitu *gas-liquid chromatography* (GLC) dan *gas-solid chromatography* (GSC) (Skoog dkk., 2004).

Pada *Gas-solid chromatography* (GSC), fasa gerak berupa gas sedangkan fasa diam berupa padatan dan pemisahan analit disebabkan adanya adsorpsi fisik pada fasa diam. Sedangkan pada *gas-liquid chromatography* (GLC) atau biasa disebut dengan *gas chromatography* (GC), fasa gerak berupa gas dan fasa diam berupa zat cair yang ditahan pada permukaan padatan (*solid packing*) yang inert atau pada dinding pipa kapiler. Pemisahan analit terjadi akibat adanya perbedaan partisi analit antara partisi antara fasa gerak dan fasa diam (Skoog dkk., 2004).

Sampel yang dapat dianalisis dengan *gas chromatography* (GC) adalah sampel gas ataupun sampel cairan yang mudah menguap. Skema kerja *gas chromatography* (GC) seperti pada Gambar 2.10. Sejumlah sampel diinjeksikan ke dalam aliran fasa gerak (gas pembawa). Sampel kemudian dibawa oleh gas pembawa ke dalam kolom tempat pemisahan terjadi berdasarkan kemampuan distribusi sampel tersebut antara fasa diam dan fasa gerak. Komponen yang telah terpisahkan pada fasa diam kemudian meninggalkan fasa diam dan dibawa oleh gas pembawa satu per satu menuju detektor. Detektor berfungsi untuk mendeteksi jenis-jenis senyawa yang terdapat dalam sampel beserta kuantitas masing-masing senyawa yang terkandung dalam sampel. Hasil analisis berupa kromatogram yang terdiri dari puncak-puncak senyawa (peak). Jumlah senyawa yang terdapat pada sampel dapat dilihat dari jumlah puncak yang terdapat pada kromatogram, sedangkan kuantitas dari suatu senyawa yang terkandung dapat dilihat melalui luas area dari puncak senyawa tersebut (Harvey, 2000).

Gas pembawa atau fasa gerak yang digunakan pada *gas chromatography* (GC) harus berupa gas yang bersifat inert pada sampel maupun pada fasa diam. Gas pembawa yang biasa

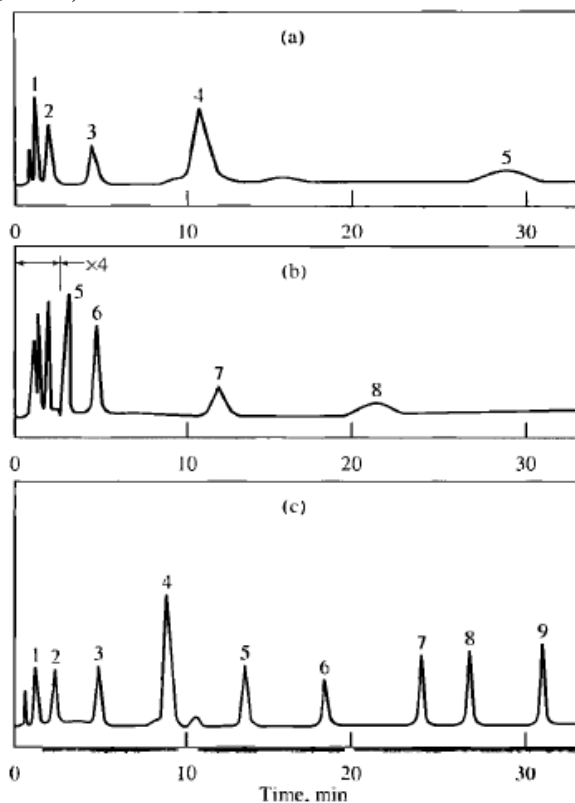
digunakan adalah He, Ar, dan N₂. Gas pembawa harus memiliki tingkat kemurnian yang tinggi, agar analisis berjalan dengan baik (Harvey, 2000).



Gambar 2.10 Skema kerja *gas chromatography* (GC)
(Harvey, 2000)

Jenis-jenis kolom yang digunakan pada *gas chromatography* (GC) ialah kolom kemas (*packed column*) dan kolom kapiler. Kolom kemas (*packed column*) terbuat dari gelas, *stainless steel*, tembaga atau aluminium yang memiliki panjang 2 - 6 m dengan diameter 2 - 4 mm. Kolom kemas terisi dengan partikel padatan pendukung, dengan diameter partikel 37 - 44 μm hingga 250 - 354 μm . Partikel pendukung yang sering digunakan ialah *silika skeletons diatoms*. Sedangkan kolom kapiler terbuat dari leburan silika yang dilapisi dengan polimer pelindung. Panjang kolom kapiler hingga 100 m dengan diameter dalam 150-300 μm . Selektivitas pada *gas chromatography* (GC) dipengaruhi oleh pemilihan fasa diam. Kriteria utama pemilihan fasa diam

adalah inert, stabil terhadap perubahan termal, dan tidak volatil (Harvey, 2000).



Gambar 2.11 Efek temperatur pada kromatogram (a) Isothermal 40 °C; (b) Isotermal 145 °C dan (c) Terprogram dari 30 °C hingga 180 °C (Skoog dkk., 2004).

Detektor yang digunakan pada *gas chromatography* (GC) ialah *Thermal Conductivity Detector* (TCD), *Flame Ionization Detector* (FID) dan *Electron Capture Detector* (ECD). Detektor TCD bekerja berdasarkan konduktivitas termal fasa gerak. Fasa

gerak yang digunakan untuk detektor TCD ialah helium. Pada detektor FID senyawa organik akan dibakar dengan H_2 /udara sehingga akan menghasilkan arus spesifik setiap senyawa (Harvey, 2000).

Pada *gas chromatography* (GC), *temperatur programming* pada kolom yang digunakan dapat berpengaruh pada kromatogram dan puncak-puncak senyawa yang dihasilkan. Gambar 2.11 menunjukkan bahwa dengan aplikasi *temperatur programming*, puncak-puncak senyawa terpisah dengan baik, dibandingkan tanpa *temperatur programming* yang masih terdapat puncak senyawa yang bertumpuk dan tidak terpisah sempurna (Skoog dkk., 2004).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dalam dua tahap yakni sintesis oksida perovskit LSM 73 serta uji aktivitas katalitik LSM 73, LSM 73-NiO dan LSM 73- CeO₂ pada reaksi oksidasi parsial metana.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini meliputi peralatan untuk proses sintesis dan karakterisasi oksida perovskit LSM 73 serta peralatan uji aktivitas katalitik oksida perovskit tersebut dengan NiO dan CeO₂.

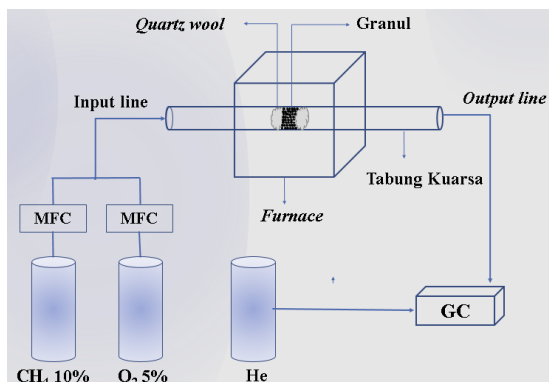
Peralatan yang digunakan pada proses sintesis dan karakterisasi oksida perovskit LSM 73 yaitu spatula, kaca arloji, neraca analitik, mortar dan pastel porselen, krusibel porselen, oven, *furnace*, *Planetary Ball-mill*, difraktometer sinar-X (XRD JEOL JDX-3530), *hydraulic press* dan cetakan pellet berdiameter 13 mm.

Peralatan yang digunakan pada uji aktivitas katalitik oksida perovskit yaitu *furnace*, pipa kuarsa, *quartz wool*, dan *gasbag*. Rangkaian reaktor *fixed-bed* untuk uji aktivitas katalitik ditunjukkan pada Gambar 3.1. Gas yang dihasilkan ditampung dalam *gasbag* selama waktu tertentu kemudian dianalisis secara *offline* dengan *Gas Chromatography* Agilent HP 6890 *series* yang dilengkapi dengan kolom HP 19095P-QO4 dan detektor FID di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan Universitas Surabaya.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lantanum oksida (La₂O₃) (Merck, 99,5%), stronsium karbonat (SrCO₃) (Merck, 99,0%) mangan karbonat (MnCO₃) (Aldrich, 99,5%), nikel oksida (NiO) (Merck, 99%), serium oksida (CeO₂)

(Merck, 99%) metanol p.a. (Merck), gas O_2/N_2 5% dan gas CH_4/N_2 10%.



Gambar 3.1 Reaktor *Fixed-bed* untuk uji aktivitas katalitik

3.2 Metode Penelitian

3.2.1 Sintesis Perovskit

Perovskit LSM 73 disintesis dengan metode *solid state*. Reaktan La_2O_3 , $SrCO_3$ dan $MnCO_3$ dipanaskan terlebih dahulu dalam oven pada suhu $105\text{ }^{\circ}C$ selama 1 jam. Proses sintesis diawali dengan pencampuran reaktan La_2O_3 , $SrCO_3$ dan $MnCO_3$ dengan jumlah seperti tertera pada Tabel 3.1. Seluruh reaktan tersebut dimasukkan ke dalam chamber zirkonia berisi 15 bola zirkonia kemudian ditambahkan 20 mL metanol ke dalam chamber. Setelah itu dilakukan proses *milling* dengan *planetary ball mill* selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 600 rpm. Setelah proses *milling*, metanol diuapkan sehingga didapatkan serbuk campuran reaktan.

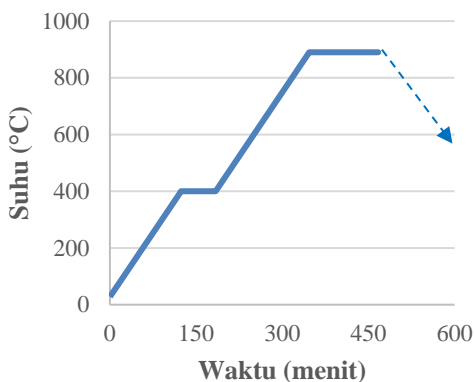
Tabel 3.1

Campuran reaktan tersebut kemudian dilakukan kalsinasi tahap pertama dengan kenaikan suhu $3\text{ }^{\circ}C$.menit⁻¹ pada suhu $400\text{ }^{\circ}C$ selama 1 jam dan dilanjutkan pada suhu $890\text{ }^{\circ}C$ selama

2 jam. Proses ini diulangi sebanyak dua kali disertai penggerusan setiap selesai kalsinasi. Proses kalsinasi tahap pertama ditunjukkan pada Gambar 3.2.

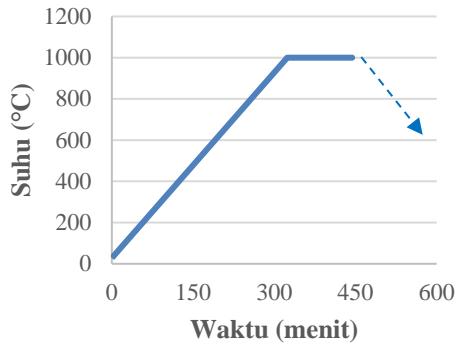
Tabel 3.1 Massa reaktan yang dibutuhkan untuk sintesis 25 gram oksida perovskit LSM 73

Reaktan	Massa (g)
La_2O_3	12,5893
SrCO_3	4,8895
MnCO_3	12,696



Gambar 3.2 Proses kalsinasi tahap pertama, dan (—→) suhu turun

Setelah itu dilakukan kalsinasi tahap kedua dengan kenaikan suhu $3\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{menit}^{-1}$ pada suhu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam. Serbuk yang dihasilkan kemudian digerus. Produk hasil kalsinasi ini disebut dengan serbuk oksida perovskit. Serbuk tersebut kemudian dikarakterisasi. Proses kalsinasi tahap ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3 Proses kalsinasi tahap kedua, dan (→) suhu turun

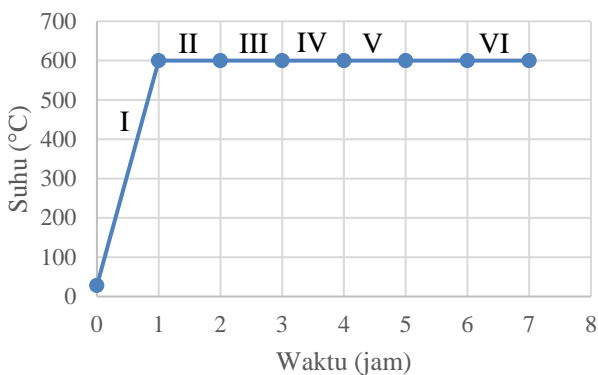
Karakterisasi fasa kristal serbuk oksida perovskit dilakukan dengan difraktometer sinar-X di Laboratorium Difraksi Jurusan Material dan Metalurgi ITS. Sampel oksida perovskit LSM 73 diletakkan pada sel difraksi (*sample holder*) kemudian disinari dengan sinar X dari sumber Cu-K α (1,54056 Å), dengan kuat arus 40 mA dan tegangan yang diberikan sebesar 40 kV. Data difraksi diambil pada rentang sudut 2θ antara 20° sampai 80° tiap $0,02^\circ/\text{detik}$. Selanjutnya pola difraksi dari oksida perovskit yang terbentuk dicocokkan dengan data standar dari kartu PDF (Powder Diffraction File) yang dikeluarkan oleh JCPDS (*Join Committee on Powder Diffraction Standard*) tahun 2012.

3.2.2 Uji Aktivitas Katalitik

Serbuk LSM 73 yang telah disintesis, NiO serta CeO₂ masing-masing dicetak berbentuk pelet (*disc*). Serbuk sebanyak 0,93 gram dimasukkan ke dalam cetakan kemudian ditekan dengan tekanan 5 ton untuk pembuatan pelet LSM 73 dan NiO serta tekanan 8 ton untuk pembuatan pelet CeO₂. Setelah ditekan dengan tekanan tertentu kemudian ditahan selama 15 menit. *Green body* (pelet) yang dihasilkan kemudian dilakukan proses sintering secara

bertahap yaitu pada suhu 400 °C selama 1 jam dan dilanjutkan pada suhu 890 °C selama 2 jam. Setelah dilakukan proses sintering, pelet tersebut kemudian dihancurkan hingga terbentuk granul yang berukuran ± 1 mm.

Pengujian aktivitas katalitik pada reaksi oksidasi parsial metana dilakukan pada suhu 600 °C. Sampel yang diuji adalah LSM 73, LSM 73-NiO dan LSM 73- CeO₂. LSM 73-NiO disiapkan dengan cara granul LSM 73 dicampurkan dengan granul NiO dengan perbandingan massa 9:1. LSM 73- CeO₂ disiapkan dengan cara granul LSM 73 dicampurkan dengan granul CeO₂ dengan perbandingan massa 9:1.



Gambar 3.4 Tahapan reaksi oksidasi parsial metana.

Pengujian aktivitas katalitik dilakukan dalam reaktor *Fixed-bed* yang dirangkai seperti pada Gambar 3.1. Sebanyak 0,3 gram granul katalis dimasukkan ke dalam tabung kuarsa dengan diapit oleh *quartz wool* agar granul tidak tercecer. Tabung kuarsa kemudian dimasukkan ke dalam *furnace*. Gas O₂ 5% dialirkan ke dalam reaktor dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹ bersamaan dengan dimulainya pemanasan *furnace* dari suhu ruang (28 °C) hingga mencapai suhu 600 °C dengan tujuan agar katalis

teroksidasi (Tahap I). Setelah suhu 600 °C tercapai, aliran gas oksigen dihentikan. Kemudian gas CH₄ 10% dialirkan dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹. Pada satu jam pertama, hasil produk dibuang (Tahap II), kemudian gas hasil reaksi ditampung dalam *gasbag* setelah waktu reaksi 1, 2, 3 dan 5 jam (Tahap III, IV, V dan VI).

3.2.3 Analisa Produk

Hasil gas dari reaksi kemudian ditampung dalam *gasbag*. Selanjutnya, gas hasil reaksi dianalisa menggunakan kromatografi gas. Pengujian yang dilakukan pada gas hasil reaksi adalah kadar gas metana yang tersisa. Analisis dilakukan dengan *Gas Chromatography* Agilent HP 6890 *series* yang dilengkapi dengan kolom HP 19095P-QO4, gas pembawa helium dan detektor FID di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan Universitas Surabaya. Data yang diperoleh selanjutnya diolah untuk menghitung nilai konversi metana berdasarkan Persamaan (2.4).

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Perovskit LSM 73

Pada penelitian ini, LSM 73 disintesis dengan metode *solid state*. Bahan baku yang digunakan adalah lantanum oksida (La_2O_3) yang berwarna putih, stronsium karbonat (SrCO_3) yang berwarna putih mengkilap, dan mangan karbonat (MnCO_3) yang berwarna krem. Seluruh bahan tersebut dipanaskan dengan oven pada suhu $105\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam. Pemanasan bahan baku bertujuan untuk menghilangkan uap air yang terserap pada bahan selama penyimpanan. Setelah dipanaskan, bahan baku dimasukkan ke dalam desikator agar bahan tidak menyerap uap air dari udara saat proses pendinginan hingga suhu kamar. Sehingga, pada saat penimbangan bahan tidak ada pengaruh massa dari uap air.

Bahan baku yang telah dikeringkan kemudian ditimbang sesuai dengan jumlah stoikiometri seperti tertera pada Tabel 3.1. Bahan yang telah ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam *chamber* yang berisi bola-bola zirkonia dan ditambahkan 40 mL metanol. Bola-bola zirkonia dalam *chamber* berfungsi seperti alu yang digunakan agar bahan tergerus serta tercampur secara homogen sehingga tidak ada bahan yang tertinggal atau menempel pada dinding *chamber* setelah proses *milling*. Penggunaan metanol pada proses *milling* yaitu sebagai agen pendispersi, yaitu agar tidak terjadi penggumpalan bahan selama proses *milling* (Zhang dkk., 2000). Setelah itu, *chamber* ditutup rapat dan dimasukkan ke dalam alat *planetary ball mill*. Proses *milling* dengan kecepatan rotasi 600 rpm selama 2 jam. Proses penggerusan (*milling*) dilakukan agar permukaan kontak antar partikel semakin luas, sehingga laju reaksi akan bertambah.

Setelah proses *milling*, metanol diuapkan dan didapatkan hasil berupa serbuk berwarna krem. Kemudian dilakukan proses kalsinasi dengan *furnace*. Proses kalsinasi pada serbuk setelah *milling* bertujuan agar terbentuk struktur perovskit yang dituju dan

terbentuk perovskit yang diinginkan yaitu LSM 73 (Perego dan Villa, 1997). Serbuk yang dihasilkan kemudian dikalsinasi tahap pertama pada suhu 400 °C selama 1 jam. Setelah itu, suhu dinaikkan ke 890 °C dan dipertahankan selama 2 jam. Pada suhu 400 °C stronsium karbonat dan mangan karbonat akan terurai sehingga dihasilkan SrO, MnO dan CO_x serta pada suhu sekitar 400 °C fasa perovskit LSM mulai terbentuk. Pada suhu di atas 600 °C LSM sudah berupa fasa perovskit murni (Huang dkk., 2000).



(a)



(b)

Gambar 4.1 Sampel LSM 73 (a) Sebelum kalsinasi (b) setelah kalsinasi.

Setelah proses kalsinasi pada suhu 890 °C, serbuk digerus selama 15 menit agar serbuk homogen dan ukuran butiran semakin kecil sehingga laju reaksi dapat bertambah. Serbuk yang telah digerus kemudian dikalsinasi kembali pada suhu 400 °C selama 1 jam dan dilanjutkan pada suhu 890 °C selama 2 jam. Setelah kalsinasi tahap pertama selesai, serbuk digerus selama 15 menit dan dilanjutkan dengan kalsinasi tahap kedua.

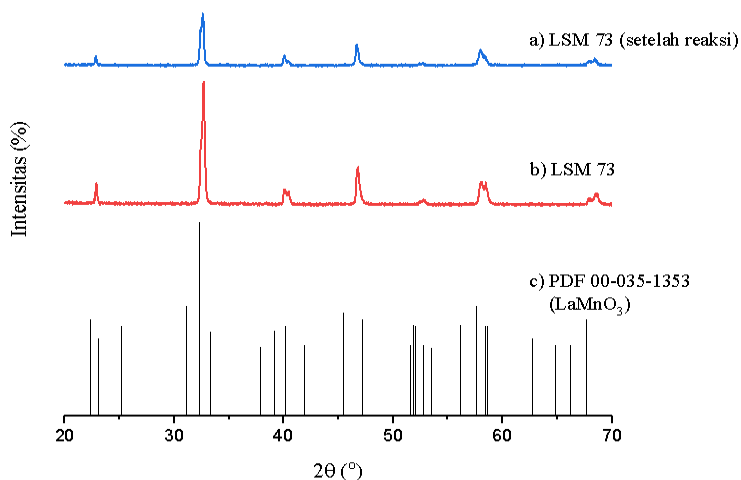
Proses kalsinasi tahap kedua dilakukan pada suhu 1000 °C selama 2 jam dan disertai dengan proses penggerusan serbuk selama 15 menit setelah proses kalsinasi. Kalsinasi tahap kedua dilakukan agar reaksi pembentukan perovskit berjalan sempurna dan kristalinitas perovskit dapat bertambah.

Sebelum proses kalsinasi serbuk berwarna krem dan setelah proses kalsinasi serbuk berwarna hitam seperti pada Gambar 4.1 Perubahan warna pada serbuk sebelum dan sesudah kalsinasi dapat terjadi karena reaktan telah bereaksi sehingga terbentuk produk yang diperkirakan sebagai oksida perovskit.

4.2 Karakterisasi Material

4.2.1 LSM 73 Hasil Sintesis

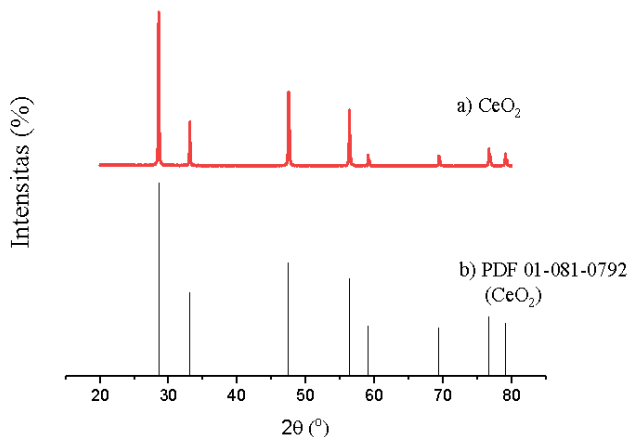
Karakterisasi material dilakukan dengan analisis XRD. LSM 73 yang sudah dikalsinasi pada tahap sebelumnya kemudian dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X. Hasil difraksi sinar-X dari LSM ditunjukkan pada Gambar 4.2. Difraktogram LSM 73 hasil sintesis kemudian dicocokkan dengan difraktogram LaMnO_3 dari PDF nomor 00-0355-1353 JCPDS-*International Center for Diffraction Data* (ICDD). Dari difraktogram tersebut dapat diketahui bahwa terdapat kesesuaian puncak antara LSM 73 hasil sintesis dengan puncak pada difraktogram LaMnO_3 pada sudut 2θ $32,6^\circ$, $46,82^\circ$, dan $58,45^\circ$. Dari kesesuaian tersebut, maka dapat diketahui bahwa LSM 73 yang disintesis telah berupa fasa perovskit dengan kemurnian dan kristalinitas yang tinggi ditandai dengan puncak yang tajam dan tinggi serta tidak adanya puncak selain puncak oksida perovskit.



Gambar 4.2 Difraktogram sinar-X: a) LSM 73 (setelah reaksi), b) LSM 73 dan c) Standar PDF 00-0355-1353 LaMnO_3 .

4.2.2 NiO dan CeO₂

Difraktogram sinar-X CeO₂ ditunjukkan pada Gambar 4.3 dan difraktogram sinar-X NiO ditunjukkan pada Gambar 4.4. Difraktogram NiO dicocokkan dengan difraktogram standar NiO dari PDF nomor 00-004-0835, sedangkan difraktogram CeO₂ dicocokkandengan difraktogram standar CeO₂ dari PDF nomor 01-081-0792. Dari hasil difraktogram NiO dan CeO₂ dapat dilihat bahwa terdapat kesesuaian puncak antara senyawa NiO dan CeO₂ yang dianalisis dengan puncak difraktogram standar. Puncak difraksi tajam dan tinggi dapat diartikan bahwa tingkat kemurnian dan kristalinitas senyawa NiO dan CeO₂ yang tinggi.

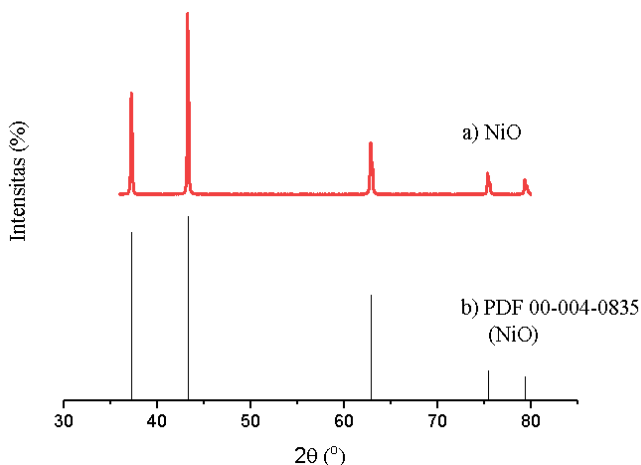


Gambar 4.3 Difraktogram sinar-X: a) CeO₂ dan b) CeO₂ standar PDF 01-081-0792.

4.2.3 LSM 73 Setelah Reaksi

Karakterisasi material dengan difraksi sinar-X pada LSM 73 dilakukan pula setelah proses reaksi. Hasil difraksi dari LSM 73 setelah reaksi ditunjukkan pada Gambar 4.2. Dari difraktogram tersebut dapat diketahui bahwa setelah proses reaksi, LSM 73 masih berupa struktur perovskit ditandai dengan puncak-puncak

difraksi yang sama dengan LSM 73 sebelum reaksi dan tidak terdapat puncak lain selain fasa perovskit. Akan tetapi terdapat penurunan intensitas yang cukup jauh pada puncak-puncak difraksi LSM 73 setelah reaksi. Penurunan intensitas puncak tersebut dapat diartikan berkurangnya kristalinitas LSM 73 setelah proses reaksi.

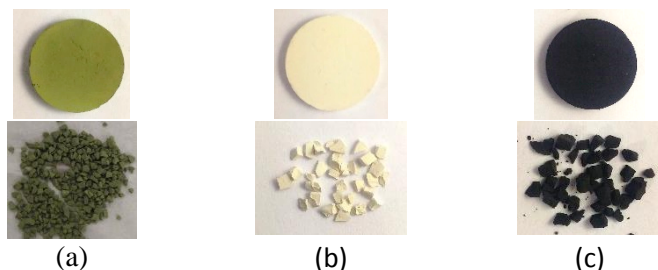


Gambar 4.4 Difraktogram sinar-X, a) NiO dan b) NiO standar PDF 00-004-0835.

4.3 Uji Aktivitas Katalitik

Uji Aktivitas katalitik dilakukan dengan katalis berbentuk granul berukuran ± 1 mm seperti yang dilakukan oleh Otsuka dkk. (1998). Pembentukan granul diawali dengan pembentukan pelet. Senyawa yang dibentuk pelet ialah NiO, CeO₂ dan LSM 73. Serbuk ditimbang sebanyak 0,93 gram kemudian dicetak dengan metode *dry pressing* hingga terbentuk pelet dengan diameter 13 mm dan tebal 2 mm. *Green body* (pelet) yang telah terbentuk kemudian disinter pada suhu 400 °C selama 1 jam kemudian dilanjutkan pada suhu 890 °C selama 2 jam dengan *furnace*. Pada proses sintering

green body terjadi proses perbesaran ukuran partikel sehingga jarak antar partikel semakin rapat (Perego dan Villa, 1997). Setelah dilakukan proses sintering, pelet yang dihasilkan menjadi keras dan kokoh. Pelet tersebut kemudian digerus dengan mortar sehingga didapatkan granul berdiameter ± 1 mm. Pelet setelah disinter serta dalam bentuk granul ditunjukkan pada Gambar 4.5.

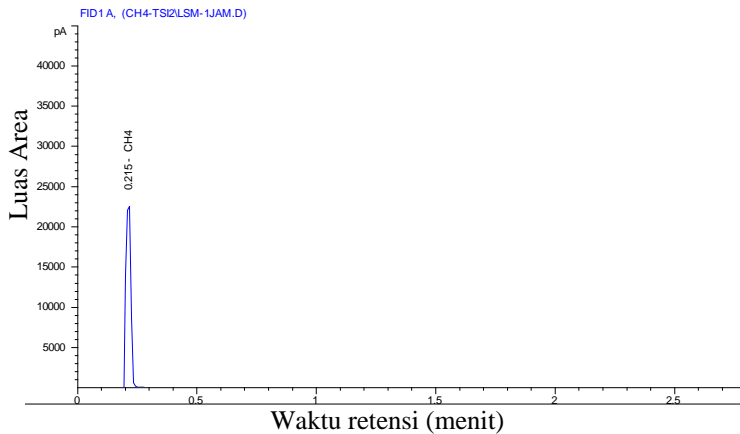


Gambar 4.5 Pelet (atas) Granul (bawah): (a) NiO, (b) CeO₂, (c) LSM 73

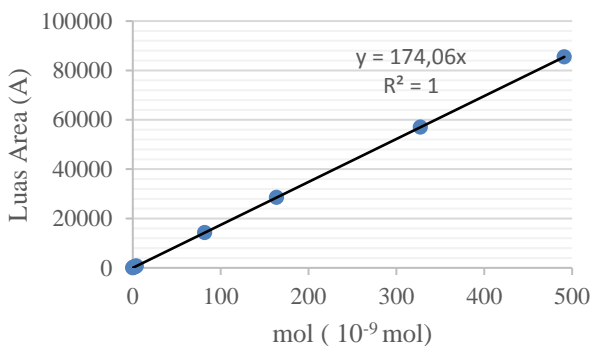
Uji aktivitas katalitik kemudian dilakukan pada *fixed bed reactor* seperti ditunjukkan pada Gambar 3.1. Katalis yang digunakan diapit oleh *glass wool* agar tidak tercecer dan posisinya tetap di dalam tabung kuarsa. Gas oksigen 5% dialirkan ke dalam reaktor pada saat pemanasan katalis dari suhu ruang (28 °C) hingga suhu 600 °C dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹ dengan tujuan agar seluruh kekosongan oksigen pada katalis terpenuhi (Wei dkk., 2008). Setelah suhu 600 °C tercapai, aliran oksigen dihentikan kemudian dialirkan CH₄ 10% dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹. Pada satu jam pertama, gas yang dihasilkan dibuang. Gas hasil reaksi diambil dengan *gas bag* setelah waktu reaksi 1, 2, 3 dan 5 jam.

Sampel gas setelah reaksi kemudian dianalisis dengan instrumen kromatografi gas agar dapat diketahui jumlah mol metana yang tak terkonversi sehingga dapat dihitung mol metana yang terkonversi pada reaksi OPM. Hasil analisis dengan

kromatografi gas berupa kromatogram yang berisi puncak metana seperti ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Kromatogram hasil analisis LSM 73 pada waktu reaksi 1 jam.



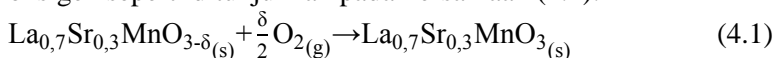
Gambar 4.7 Kurva kalibrasi metana.

Jumlah mol metana yang terdapat pada sampel kemudian dihitung berdasarkan luas area puncak metana pada kromatogram

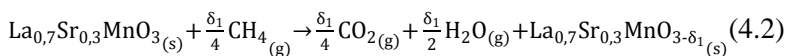
dengan persamaan kurva kalibrasi metana yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Jumlah mol metana yang terkonversi didapatkan dari pengurangan antara mol metana awal dengan mol metana yang terdapat pada sampel (tak terkonversi). Nilai konversi metana dihitung dengan Persamaan (2.4) kemudian dikalikan 100% sehingga didapatkan % konversi metana. Hasil analisis konversi metana ditunjukkan pada Gambar 4.8.

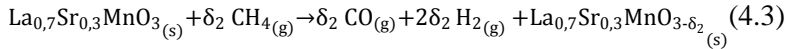
4.3.1 Konversi Metana dengan katalis LSM 73

Aktivitas katalitik LSM 73 dapat diketahui berdasarkan nilai konversi metana pada reaksi oksidasi parsial metana pada suhu 600 °C. Sebelum dilakukan reaksi, LSM 73 dioksidasi terlebih dahulu dengan oksigen 5% dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹ selama pemanasan katalis yaitu mulai dari suhu ruang (28 °C) hingga tercapai suhu 600 °C. Tujuan dari dialirkan oksigen adalah agar kekosongan oksigen yang terdapat pada LSM 73 terisi dengan oksigen seperti ditunjukkan pada Persamaan (4.1).



Setelah suhu 600 °C tercapai, aliran oksigen dihentikan. Gas CH₄ 10% kemudian dialirkan dengan laju alir 30 mL.menit⁻¹, sehingga akan terjadi proses reaksi oksidasi parsial metana dengan sumber oksigen pada reaksi berasal dari oksigen kisi yang terkandung pada perovskit LSM 73. Reaksi metana dengan oksigen yang berasal dari oksigen kisi perovskit, mekanisme reaksi oksidasi parsial metana yang dimungkinkan terjadi adalah mekanisme OPL (Oksidasi Parsial Langsung) seperti yang telah ditunjukkan pada Persamaan (2.1), (2.2) dan (2.3). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Nalbandian dkk. pada tahun 2011, reaksi yang dapat terjadi antara metana dengan oksigen pada perovskit ditunjukkan pada Persamaan (4.2) dan(4.3)





Pada Persamaan (4.2) dan (4.3), dari reaksi antara metana dengan oksigen dari perovskit dapat dihasilkan CO dan H₂ serta dapat juga terbentuk produk lain seperti CO₂ dan H₂O (Nalbandian dkk., 2011). Pada suhu reaksi 600 – 900 °C, oksigen kisi pada perovskit kurang reaktif namun lebih selektif terhadap pembentukan CO dan H₂ (Wei dkk., 2008), sehingga pembentukan produk lain seperti CO₂ dan H₂O dapat terminimalisir. Reaksi OPM terjadi antara metana dan oksigen kisi pada LSM 73. Metana teradsorp pada permukaan perovskit dan berinteraksi dengan oksigen kisi hingga bereaksi dan terbentuk produk (CO dan H₂). Pada saat terjadi desorpsi produk dan lepas dari struktur perovskit, maka jumlah oksigen akan berkurang dan logam Mn pada perovskit akan tereduksi dari Mn⁴⁺ menjadi Mn²⁺ agar struktur perovskit tetap stabil, sehingga perovskit berada dalam kondisi tereduksi (Grundy dkk., 2004).

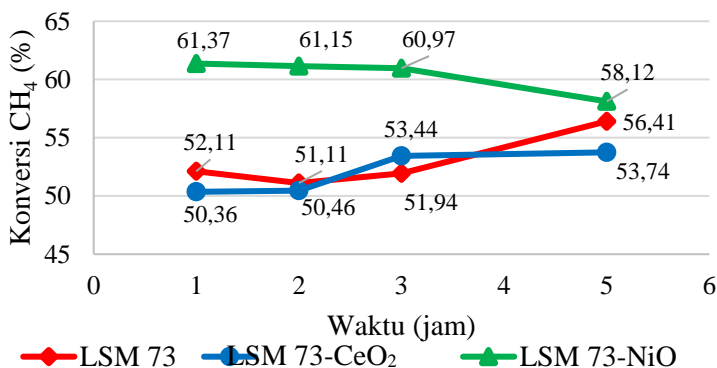
Produk lain yang dapat terbentuk pada reaksi ini adalah karbon. Karbon dapat terbentuk akibat terjadinya dekomposisi metana ataupun dari reaksi Boudouard seperti ditunjukkan pada Persamaan (4.4) dan (4.5).



Dua jenis reaksi pembentukan karbon tersebut dapat terjadi pada kondisi reaksi oksidasi parsial metana, namun pembentukan karbon umumnya terjadi akibat reaksi dekomposisi metana (York dkk., 2003).

Hasil konversi metana pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73 ditunjukkan pada Gambar 4.8. Konversi metana yang dihasilkan setelah 1, 2, 3 dan 5 jam reaksi berturut-turut sebesar 52,11; 51,11; 51,94 dan 56,41%. Dari hasil konversi metana

tersebut dapat dilihat bahwa setelah 1 jam reaksi, metana yang terkonversi sebesar 52,11% namun setelah 2 jam reaksi, terjadi penurunan konversi metana sebesar 1%, menjadi 51,11%. Setelah 3 jam reaksi, konversi metana mengalami kenaikan 0,93% menjadi 51,94%. Setelah 5 jam reaksi, metana yang terkonversi yaitu 56,41%, terdapat kenaikan sebesar 4,47%.



Gambar 4.8 Hasil analisis konversi metana pada suhu 600 °C

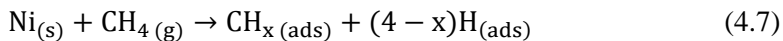
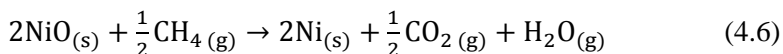
Terjadinya kenaikan konversi metana dapat disebabkan karena reaksi masih terus berjalan dan oksigen kisi masih terdapat pada struktur perovskit LSM 73 ditandai dari hasil analisis XRD pada LSM 73 setelah reaksi selama 5 jam yang ditunjukkan pada Gambar 4.2. Setelah reaksi selama 5 jam, LSM 73 masih terdapat dalam fasa perovskit, sehingga masih terdapat oksigen kisi yang dapat bereaksi dengan metana. Akan tetapi, setelah digunakan selama 5 jam reaksi, kristalinitas LSM 73 berkurang ditandai dengan intensitas yang berkurang dilihat dari difraktogram LSM 73 setelah reaksi. Berkurangnya kristalinitas LSM 73 setelah reaksi dapat disebabkan karena oksigen kisi yang terdapat pada LSM 73 telah terpakai sebagian pada reaksi oksidasi parsial metana

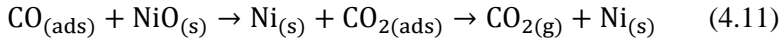
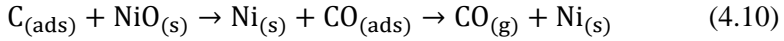
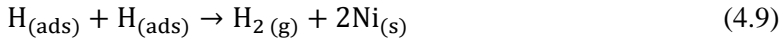
(Setyaningsih dkk., 2016). Dari hasil tersebut struktur perovskit dari LSM 73 masih baik dan metana dapat terkonversi hingga 56,41% selama 5 jam reaksi.

4.3.2 Pengaruh Penambahan Katalis NiO

Setelah dilakukan uji aktivitas katalitik LSM 73, kemudian dilakukan pula uji aktivitas katalitik LSM 73-NiO pada kondisi reaksi yang sama agar dapat diamati pengaruh penambahan katalis NiO terhadap aktivitas katalitik LSM 73 dilihat berdasarkan nilai konversi metana yang dihasilkan. Perbandingan massa granul katalis LSM 73:NiO yang digunakan pada reaksi OPM yaitu 9:1. Gas hasil reaksi kemudian dianalisis dengan instrumen kromatografi gas dan dihitung nilai konversi metana.

Hasil konversi metana pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73-NiO pada waktu reaksi 1, 2, 3 hingga 5 jam yaitu sebesar 61,37; 61,15; 60,97 dan 58,12% seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.8. Nilai konversi metana pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73-NiO tersebut memiliki nilai yang lebih besar dibandingkan dengan nilai konversi metana pada penggunaan katalis LSM 73 saja pada seluruh waktu reaksi yang diamati. Hal ini menunjukkan bahwa adanya penambahan katalis NiO pada LSM 73 memberikan pengaruh terhadap kenaikan konversi metana pada reaksi OPM dengan suhu 600 °C pada waktu reaksi 1, 2, 3 dan 5 jam. Konversi metana pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73-NiO lebih besar karena selain dari interaksi antara LSM 73 dengan CH₄ terdapat pula interaksi antara NiO dengan CH₄. Interaksi yang dapat terjadi antara NiO dengan CH₄ seperti yang dilaporkan oleh Au dkk. pada tahun 1994 ditunjukkan pada Persamaan (4.6) hingga (4.11).





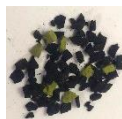
Produk yang dapat terbentuk dari reaksi OPM pada interaksi CH_4 dengan katalis NiO berdasarkan Persamaan (4.6) hingga (4.11) yaitu CO, H_2 , CO_2 dan H_2O (Au dkk., 1994).

Pada hasil analisis dengan LSM 73-NiO didapatkan hasil konversi metana yang terus menurun secara perlahan selama waktu reaksi 1, 2, 3 hingga 5 jam yaitu dari 61,37; 61,15; 60,97 hingga 58,12%. Pada waktu 5 jam, nilai konversi metana pada reaksi dengan katalis LSM 73-NiO yaitu 58,12% dan mendekati nilai konversi metana dengan katalis LSM 73 yaitu 56,41%. Maka dapat dimungkinkan penurunan konversi metana terjadi akibat berkurangnya kinerja katalis NiO pada reaksi OPM semakin lama berjalannya reaksi.

Penurunan konversi metana dapat disebabkan oleh berkurangnya NiO karena telah bereaksi dengan CH_4 dan tereduksi menjadi Ni. Dengan berkurangnya NiO maka berkurang pula jumlah oksigen yang tersedia untuk reaksi sehingga dapat berakibat pada penurunan terjadinya reaksi Persamaan (4.6), (4.10) dan (4.11). Penurunan terjadinya reaksi antara $\text{C}(\text{ads})$ dengan NiO pada Persamaan (4.10) berakibat pada pembentukan CO yang berkurang sehingga berkurang pula terjadinya reaksi pada Persamaan (4.11). Selain itu akan ada $\text{C}(\text{ads})$ yang tertahan pada permukaan Ni. Adanya $\text{C}(\text{ads})$ yang masih teradsorpsi pada permukaan Ni berakibat pada berkurangnya interaksi antara Ni dengan CH_4 pada Persamaan (4.7). Berdasarkan uraian tersebut, berkurangnya ketersediaan NiO dapat menyebabkan penurunan

interaksi antara CH_4 dengan NiO maupun Ni sehingga konversi metana akan berkurang pula (Au dkk., 1994).

Selain itu, penurunan konversi metana juga dapat dimungkinkan karena terjadinya deposisi karbon akibat dekomposisi metana seperti reaksi yang ditunjukkan pada Persamaan (4.4). Karbon yang terbentuk akibat dekomposisi metana akan terdeposisi pada permukaan katalis nikel sehingga dapat mendeaktivasi nikel (York dkk., 2003). Hal ini dimungkinkan terjadi ditandai dengan perubahan fisik katalis setelah reaksi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.9. Sebelum reaksi, NiO berwarna hijau dan setelah reaksi warna berubah kehitaman seperti warna LSM 73 yang hitam.



(a)



(b)

Gambar 4.9 LSM 73- NiO (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi

4.3.3 Pengaruh Penambahan Katalis CeO_2

Pada penelitian ini juga dilakukan uji aktivitas katalitik LSM 73- CeO_2 . Uji aktivitas katalitik dilakukan pada kondisi reaksi yang sama agar dapat diamati pengaruh penambahan katalis CeO_2 terhadap aktivitas katalitik LSM 73 dilihat berdasarkan nilai konversi metana yang dihasilkan. Perbandingan massa granul katalis LSM 73: CeO_2 yang digunakan pada reaksi OPM yaitu 9:1. Gas hasil reaksi kemudian dianalisis dengan instrumen kromatografi gas dan dihitung nilai konversi metana.

Hasil konversi metana pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73- CeO_2 dari waktu 1, 2, 3 dan 5 jam yaitu sebesar 50,36; 50,46; 53,44 dan 53,74% seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.8. Pada Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73- CeO_2 nilai konversi metana yang dihasilkan hingga 2 jam reaksi lebih rendah dibandingkan nilai

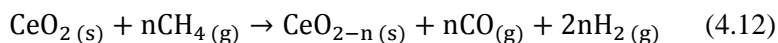
konversi metana oleh LSM 73. Pada waktu reaksi 3 jam, nilai konversi metana pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73-CeO₂ yaitu 53,44%, sedikit lebih besar dibandingkan konversi metana dengan katalis LSM 73 yaitu 51,94% akibat adanya pengaruh CeO₂. Namun pada waktu reaksi OPM selama 5 jam, konversi metana dengan katalis LSM 73-CeO₂ lebih rendah dibandingkan nilai konversi metana dengan katalis LSM 73.

Nilai konversi metana yang rendah dapat disebabkan CeO₂ kurang aktif sebagai katalis pada suhu reaksi 600 °C karena interaksi antara metana dengan katalis CeO₂ yang sangat rendah. Senyawa CeO₂ dapat berperan aktif sebagai katalis reaksi OPM pada suhu reaksi >650 °C (Otsuka dkk., 1998). Nilai konversi metana yang dihasilkan dari reaksi OPM dengan katalis LSM 73-CeO₂ nilainya berdekatan bahkan lebih rendah dibandingkan nilai konversi dari reaksi OPM dengan katalis LSM 73 saja. Granul CeO₂ yang terdapat pada campuran katalis LSM 73-CeO₂ sebelum dan setelah reaksi berwarna putih ditunjukkan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 LSM 73-CeO₂: (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi

Nilai konversi metana pada reaksi OPM dengan katalis LSM 73-CeO₂ dari waktu 1, 2, 3 dan 5 jam naik secara perlahan dari 50,36; 50,46; 53,44 hingga 53,74%. Kenaikan ini dapat disebabkan oleh interaksi antara LSM 73 dengan metana yang terus terjadi, atau dapat dimungkinkan karena seiring berjalannya waktu mulai terjadi interaksi antara CeO₂ dengan metana. Reaksi yang dapat terjadi antara CeO₂ dan metana yang dilaporkan oleh Otsuka dkk. pada tahun 1998 ditunjukkan pada Persamaan (4.12).



Interaksi yang terjadi antara CeO_2 dengan metana pada awalnya metana teradsorp pada permukaan katalis dan berinteraksi dengan oksigen kisi pada struktur CeO_2 kemudian bereaksi dan terbentuk produk. Pada saat terjadi desorpsi produk dan lepas dari struktur CeO_2 , maka jumlah oksigen pada katalis akan berkurang dan logam Ce akan tereduksi dari Ce^{4+} menjadi Ce^{3+} agar struktur tetap stabil, sehingga katalis berada dalam kondisi tereduksi (Otsuka dkk., 1998).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penambahan NiO dan CeO₂ berpengaruh pada aktivitas katalitik LSM 73. Aktivitas katalitik LSM 73 pada reaksi oksidasi parsial metana dengan suhu 600 °C dapat diketahui berdasarkan nilai konversi metana. Konversi metana oleh LSM 73 berkisar antara 51,11 - 56,41% selama 5 jam reaksi. Penambahan NiO pada LSM 73 berpengaruh terhadap kenaikan nilai konversi metana yang berkisar antara 61,37 - 58,12%. Namun seiring berjalannya waktu, aktivitas katalitik LSM 73-NiO menurun. Penambahan CeO₂ pada LSM 73 berpengaruh terhadap kenaikan nilai konversi metana pada jam ketiga reaksi sedangkan pada jam pertama, kedua dan kelima kurang berpengaruh karena nilai konversi metana yang lebih rendah daripada LSM 73.

5.2 Saran

Pada penelitian ini telah diperoleh pengaruh penambahan NiO dan CeO₂ serta pengaruh waktu reaksi pada aktivitas katalitik LSM 73. Penelitian selanjutnya diharapkan dapat dilakukan pengaruh variabel lain seperti suhu reaksi serta perbandingan katalis.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Sayari, S. A. (2013). Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas. *The Open Catalysis Journal*, 6(2), 17–28.
- Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K. dan Seiyama, T. (1986). Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-Type Oxides. *Applied Catalysis*, 26, 265–276.
- Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M. A., Vasconcelos, D., Nunes, E. H. M., Diniz da Costa, J. C., & Vasconcelos, W. L. (2015). Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*, 42(6), 6555–6571.
- Au, C. T., Hu, Y. H. dan Wan, H. L. (1994). Pulse studies of CH₄ interaction with NiO/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Letters*, 27, 199–206.
- Choudhary, V., Rane, V., & Rajput, A. M. (1993). Selective oxidation of methane to CO and H₂ over unreduced NiO-rare earth oxide catalysts. *Catalysis Letters*, 22, 289–297.
- Deutschmann, O., Knozinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Dewan Energi Nasional. (2015). *Outlook Energi Indonesia 2015*. Jakarta Selatan: Sekretariat Jenderal Dewan Energi Nasional.
- Diethelm, S., Sfeir, J., Clemens, F., Van herle, J., & Favrat, D. (2004). Planar and tubular perovskite-type membrane reactors for the partial oxidation of methane to syngas. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8(9), 611–617.
- Enger, B. C., Lødeng, R., & Holmen, A. (2008). A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 346(1–2), 1–27.

- Feng, L. M., Jiang, L. Q., Zhu, M., Liu, H. B., Zhou, X., & Li, C. H. (2008). Formability of ABO_3 cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(4), 967–974.
- Grundy, A. N., Hallstedt, B., & Gauckler, L. J. (2004). Assessment of the La – Sr – Mn – O system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 28, 191–201.
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. USA: McGraw-Hill Companies.
- Huang, Y. H., Xu, Z. G., Yan, C. H., Wang, Z. M., Zhu, T., Liao, C. S., Gao, S., & Xu, G. X. (2000). Soft chemical synthesis and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ granular perovskites. *Solid State Communications*, 114(1), 43–47.
- Jiang, S. P. (2002). A comparison of O_2 reduction reactions on porous (La,Sr) MnO_3 and (La,Sr)(Co,Fe) O_3 electrodes. *Solid State Ionics*, 146(1–2), 1–22.
- Jiang, S. P. (2003). Issues on development of (La,Sr) MnO_3 cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 124(2), 390–402.
- Korytar, P., Janssen, H.-G., Matisova, E., & Brinkman, U. A. T. (2002). Practical fast gas chromatography: methods, instrumentation and applications, 21, 558–572.
- Lunsford, J. H. (2000). Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*, 63, 165–174.
- Marrero, J. C., Ribeiro, N. F. P., Malfatti, C. F., & Souza, M. M. V. M. (2013). Characterization of yttria-stabilized zirconia films deposited by dip-coating on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ substrate: Influence of synthesis parameters, 2(1), 55–62.
- Melchiori, T., Di Felice, L., Mota, N., Navarro, R. M., Fierro, J. L.G., Van Sint Annaland, M., & Gallucci, F. (2014). Methane partial oxidation over a $\text{LaCr}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$ catalyst: Characterization, activity tests and kinetic modeling. *Applied Catalysis A: General*, 486, 239–249.

- Nalbandian, L., Evdou, A., & Zaspalis, V. (2011). $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 6657–6670.
- Otsuka, K., Wang, Y., Sunada, E., & Yamanaka, I. (1998). Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, 175(2), 152–160.
- Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, 101, 1981–2017.
- Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34, 281–305.
- Sandoval, M. V., Matta, A., Matencio, T., Domingues, R. Z., Ludwig, G. A., Korb, M. D. A., Malfatti, C. d. F., Maradei, P.G., & Gauthier, G. H. (2014). Barium-modified NiO-YSZ/NiO-GDC cermet as new anode material for solid oxide fuel cells (SOFC). *Solid State Ionics*, 261, 36–44.
- Setyaningsih, E. P., Machfudzoh, M., Utomo, W. P., & Fansuri, H. (2016). Preparation of CaTiO_3 Asymmetric Membranes Using Polyetherimide as Binder Polymer. *Indones. J. Chem.*, 16(1), 20–24.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (Eighth Edi). Canada: Brooks/Cole-Thomson Learning.
- Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenberg, W. A., Liu, S., Lin, Y. S., & Diniz da Costa, J. C. (2008). Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2), 13–41.
- Taheri, Z., Nazari, K., Safekordi, A. A., Seyed-Matin, N., Ahmadi, R., Esmaeili, N., & Tofigh, A. (2008). Oxygen permeation and oxidative coupling of methane in membrane reactor: A new facile synthesis method for selective perovskite catalyst.

- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 286(1–2), 79–86.
- Tanaka, H., & Misono, M. (2001). Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(5), 381–387.
- Teraoka, Y., Nobunaga, T., & Yamazoe, N. (1988). Effect of Cation Substitution on The Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides. *Chemistry Letters*, 503–506.
- Thybaut, J. W., & Marin, G. B. (2008). *Testing Of Catalytic Properties, Catalysis, Encyclopedia of Life Supports System*. France: EOLSS Publisher.
- Trovarelli, A. (2006). Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews*, 38, 439–520.
- Tsang, S. C., Claridge, J. B., & Green, M. L. H. (1995). Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, 23, 3–15.
- Wei, H. J., Cao, Y., Ji, W. J., & Au, C. T. (2008). Lattice oxygen of La_(1-x)Sr_xMO₃ (M = Mn , Ni) and LaMnO_{3-α}F_β perovskite oxides for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Communications*, 9, 2509–2514.
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications* (Second edi). Chicester: John Wiley & Sons, Ltd.
- York, A. P. E., Xiao, T., & Green, M. L.H. (2003). Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, 22(3-4), 345–358.
- Zhang, Q., Nakagawa, T., & Saito, F. (2000). Mechanochemical synthesis of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ by grinding constituent oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 297, 99–103.
- Zhu, Q., Zhao, X., & Deng, Y. (2004). Advances in the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 13, 191–203.
- Zhu, X., Li, Q., Cong, Y., & Yang, W. (2008). Syngas generation in a membrane reactor with a highly stable ceramic composite membrane. *Catalysis Communications*, 10(3), 309–312.

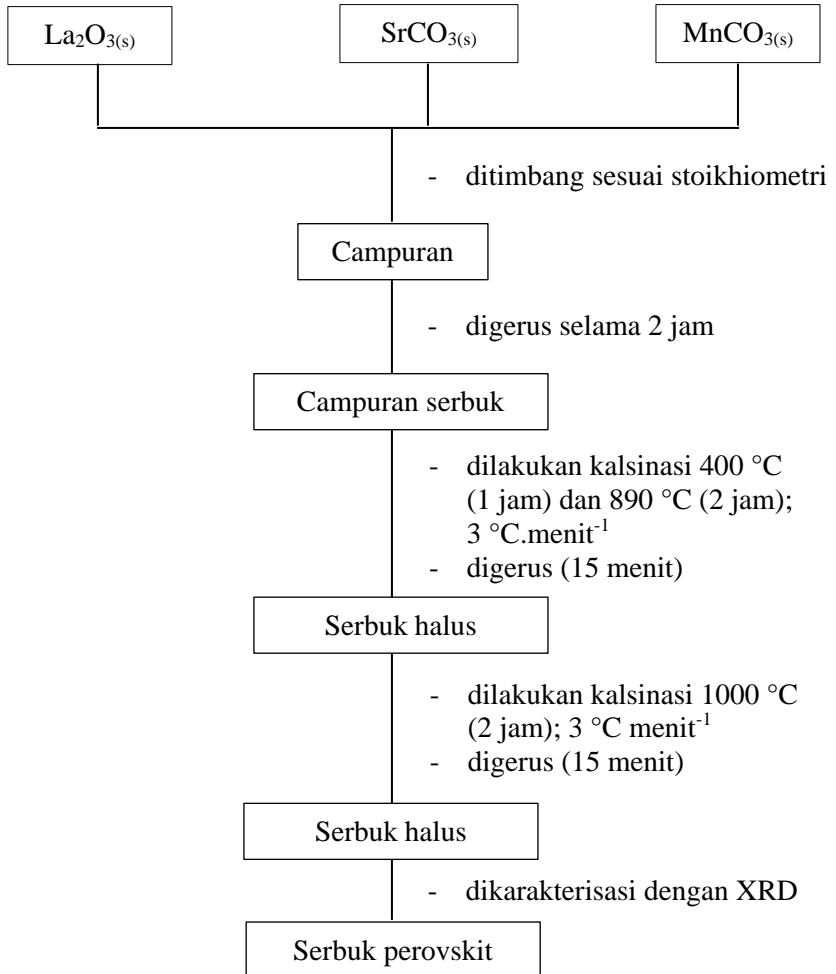
Ziff, R. M., Gulari, E., & Barshad, Y. (1986). Kinetic Phase Transitions in an Irreversible Surface-Reaction Model. *Physical Review Letters*, 56(24), 2553–2556.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

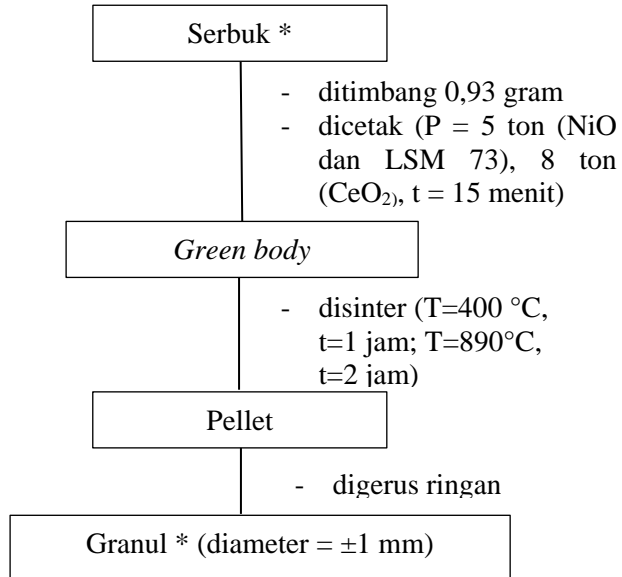
LAMPIRAN

1. Skema Kerja

1.1 Sintesis Oksida Perovskit LSM 73

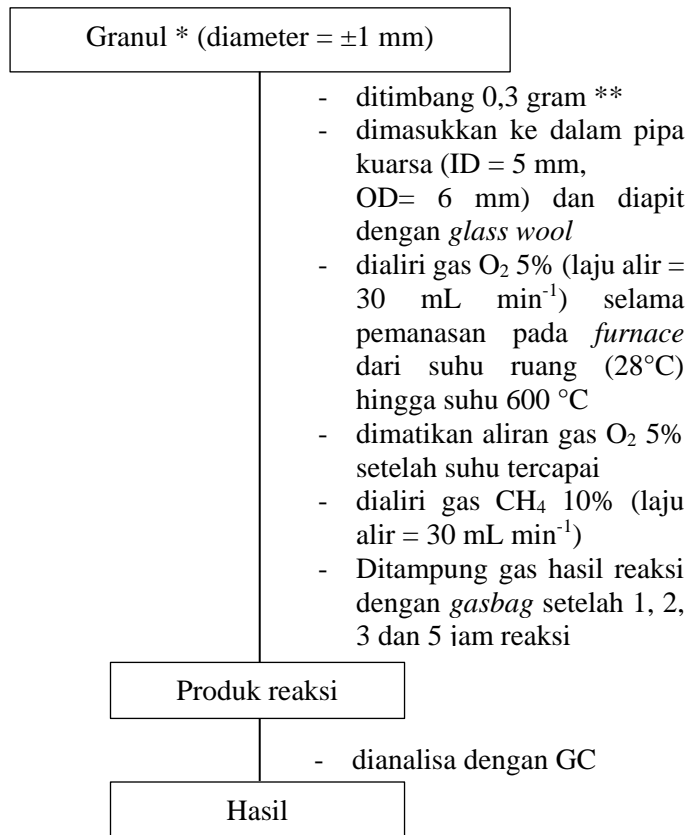


1.2 Pembentukan Granul NiO, CeO₂ dan Perovskite (LSM 73)



*) = NiO, CeO₂ dan perovskit LSM 73

1.3 Uji Aktivitas Katalitik



**) = LSM 73, LSM 73-NiO (9:1), LSM 73- CeO₂ (9:1)

2. Perhitungan

2.1 Massa Reaktan yang Dibutuhkan

Diketahui :

Ar La : 138,90 g.mol⁻¹

Ar Sr : 87,620 g.mol⁻¹

Ar Mn : 55 g.mol⁻¹

Ar O : 15,999 g.mol⁻¹

Mr La₂O₃ : 325,809 g.mol⁻¹

Mr SrCO₃ : 147,630 g.mol⁻¹

Mr MnCO₃ : 115 g.mol⁻¹

Masa produk yang diinginkan adalah 25 g

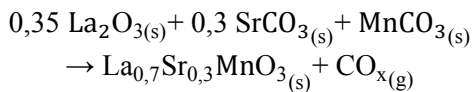
Ditanya :

Berapa masa reaktan yang diperlukan untuk LSM 73?

Jawab :

Oksida Perovskit LSM 73

- Persamaan stoikiometri LSM 73:



- Perhitungan Mr LSM 73:

$$\text{Mr} = 0,7(\text{Ar La}) + 0,3(\text{Ar Sr}) + \text{Ar Mn} + 3(\text{Ar O})$$

$$\text{Mr} = 0,7(138,9 \text{ g.mol}^{-1}) + 0,3(87,620 \text{ g.mol}^{-1}) + 55 \text{ g.mol}^{-1} + 3(15,999 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$\text{Mr} = 226,516 \text{ g.mol}^{-1}$$

- Perhitungan Mol LSM 73:

$$\begin{aligned}\text{mol} &= \frac{\text{massa LSM 73}}{\text{Mr LSM 73}} \\ &= \frac{25 \text{ g}}{226,516 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,1104 \text{ mol}\end{aligned}$$

- Perhitungan masa bahan yang diperlukan :

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 0,35 \times \text{mol LSM 73} \times \text{Mr La}_2\text{O}_3$$

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 0,35 \times 0,1104 \text{ mol} \times 325,809 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 12,5893 \text{ g}$$

$$\text{SrCO}_3 = 0,3 \times \text{mol LSM 73} \times \text{Mr SrCO}_3$$

$$\text{SrCO}_3 = 0,3 \times 0,1104 \text{ mol} \times 147,630 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{SrCO}_3 = 4,8895 \text{ g}$$

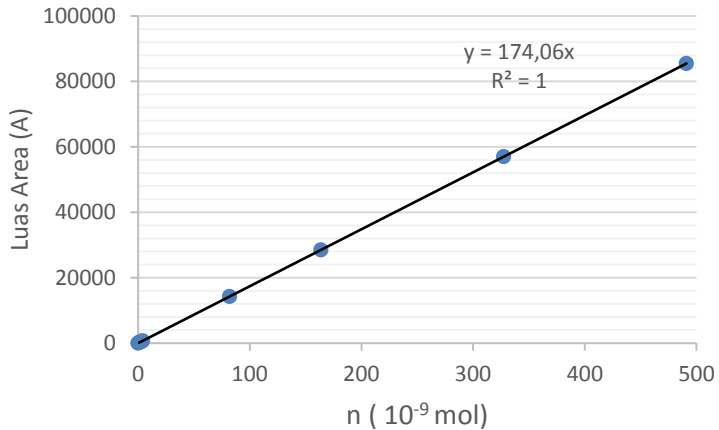
$$\text{MnCO}_3 = 1 \times \text{mol LSM 73} \times \text{Mr MnCO}_3$$

$$\text{MnCO}_3 = 1 \times 0,1104 \text{ mol} \times 115 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{MnCO}_3 = 12,696 \text{ g}$$

2.2 Mol CH₄

Kurva luas area terhadap mol CH₄



Diketahui :

Persamaan kurva kalibrasi CH₄ ; $y = 174,06 x$

Luas area puncak; $y = 34161,1$

Ditanya :

Berapa mol CH₄?

Jawab :

$$\begin{aligned}\text{mol CH}_4 &= x, \text{ maka } x = 34161/174,06 \\ &= 196,26 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\end{aligned}$$

Hasil perhitungan mol CH₄ dari setiap sampel pada variasi waktu ditampilkan pada tabel berikut.

Tabel 1. Hasil perhitungan mol CH₄

Katalis	Waktu (jam)	Hasil Analisis CH ₄	
		Luas area (A)	n (10 ⁻⁹ mol)
LSM 73	1	34161.1	196.26
	2	34875.2	200.36
	3	34282.6	196.96
	5	31094.7	178.64
LSM 73-CeO ₂	1	35414.4	203.46
	2	35341.9	203.04
	3	33212.4	190.81
	5	32996.5	189.57
LSM 73-NiO	1	27557.8	158.32
	2	27714.6	159.22
	3	27839.5	159.94
	5	29876.3	171.64

2.3 Konversi CH₄

Diketahui : mol CH₄ awal = 409,84 . 10⁻⁹ mol

mol CH₄ akhir = 196,26 . 10⁻⁹ mol

Ditanya : Berapa konversi CH₄?

Jawab :

$$\begin{aligned}
 \text{Konversi CH}_4 &= \frac{\text{mol CH}_4 \text{ awal} - \text{mol CH}_4 \text{ akhir}}{\text{mol CH}_4 \text{ awal}} \times 100\% \\
 &= \frac{409,84 \cdot 10^{-9} - 196,26 \cdot 10^{-9}}{409,84 \cdot 10^{-9}} \times 100\% = 52,11\%
 \end{aligned}$$

Hasil perhitungan konversi CH₄ dari setiap sampel pada variasi waktu ditampilkan pada tabel berikut.

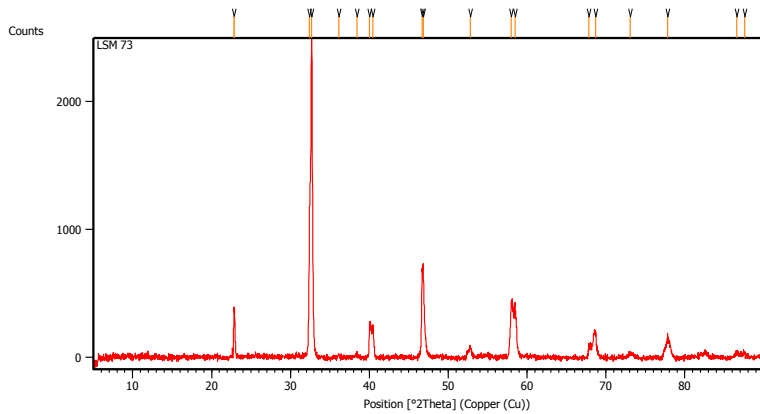
Tabel 2. Konversi CH₄

Katalis	Waktu (jam)	Hasil Analisis CH ₄		
		n awal (10 ⁻⁹ mol)	n akhir (10 ⁻⁹ mol)	Konversi (%)
LSM 73	1	409.84	196.26	52.11
	2	409.84	200.36	51.11
	3	409.84	196.96	51.94
	5	409.84	178.64	56.41
LSM 73-CeO ₂	1	409.84	203.46	50.36
	2	409.84	203.04	50.46
	3	409.84	190.81	53.44
	5	409.84	189.57	53.74
LSM 73-NiO	1	409.84	158.32	61.37
	2	409.84	159.22	61.15
	3	409.84	159.94	60.97
	5	409.84	171.64	58.12

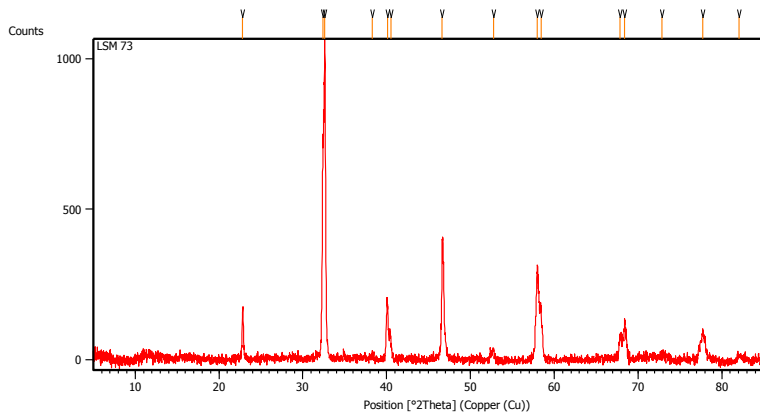
3. Hasil Analisis

3.1 Hasil karakterisasi dengan XRD

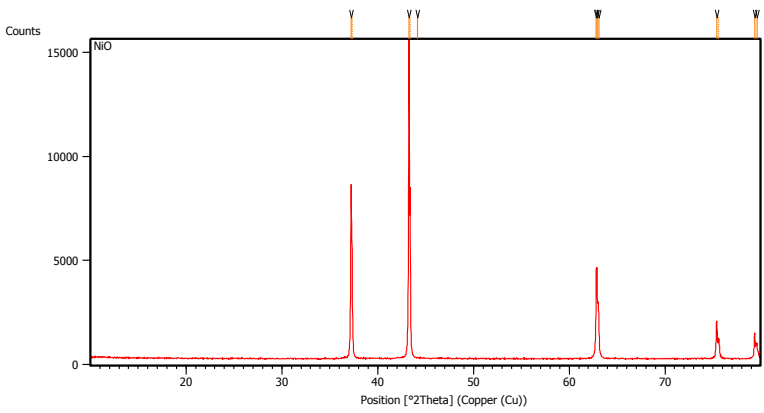
LSM 73



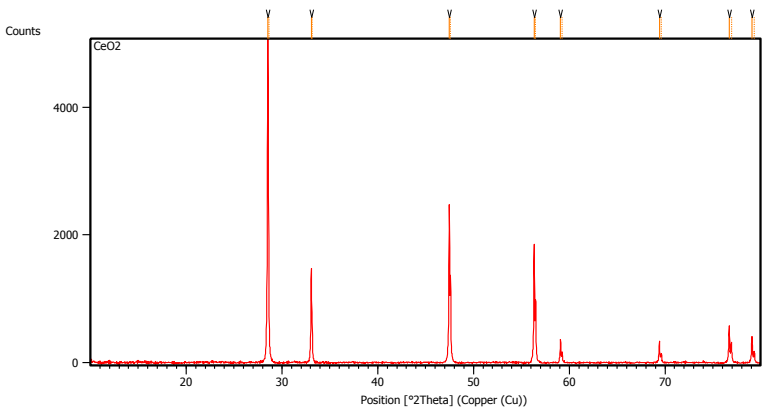
LSM 73 setelah reaksi



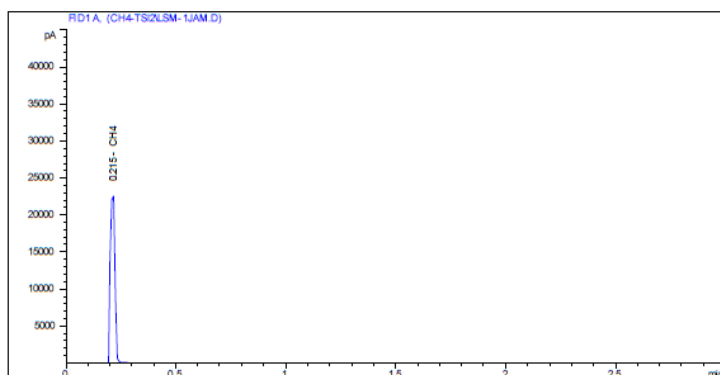
NiO



CeO₂



3.2 Hasil Analisis GC



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TSI2\LSM-1JAM.D Sample Name: LSM-1 JAM
Instrument 1 6/13/2017 9:51:22 AM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 9:39:53 AM
Sample Name     : LSM-1 JAM
Acq. Operator   :
Vial            : 1
Inj            : 1
Inj Volume      : Manually
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/11/2017 3:29:15 PM
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/13/2017 9:51:20 AM
                  (modified after loading)
=====
```

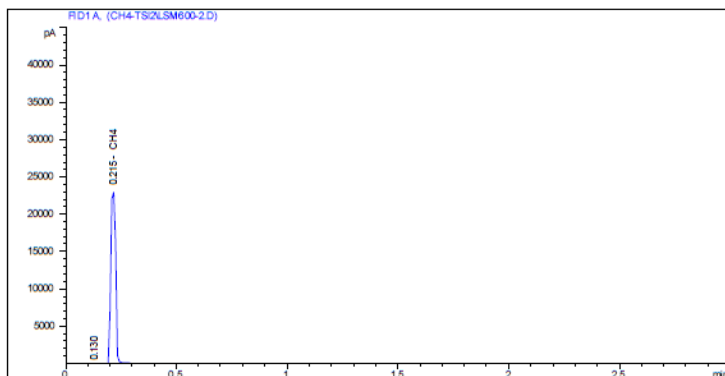
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 9:50:25 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.215	BB S+	3.41611e4	1.42638	4.87266e4		CH4
Totals :				4.87266e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TS2LSM600-2.D Sample Name: LSM-73-600C 2JAM

Instrument 1 6/13/2017 9:51:36 AM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 9:42:31 AM
Sample Name     : LSM-73-600C 2JAM
Acq. Operator   :
Vial            : 1
Inj             : 1
Inj Volume      : Manually
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/11/2017 3:29:15 PM
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/13/2017 9:51:34 AM
                  (modified after loading)
=====
```

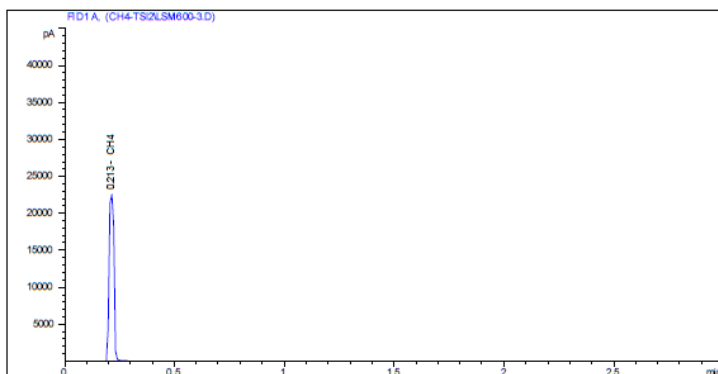
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 9:50:25 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.215	VB S+	3.48752e4	1.42639	4.97455e4		CH4
Totals :				4.97455e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TS2\LSM600-3.D Sample Name: LSM-73-600C 3JAM

Instrument 1 6/13/2017 9:51:48 AM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 9:41:18 AM
Sample Name     : LSM-73-600C 3JAM
Acq. Operator   :
Vial            : 1
Inj             : 1
Inj Volume      : Manually
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDES.M
Last changed    : 6/11/2017 3:29:15 PM
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDES.M
Last changed    : 6/13/2017 9:51:47 AM
                  (modified after loading)
=====
```

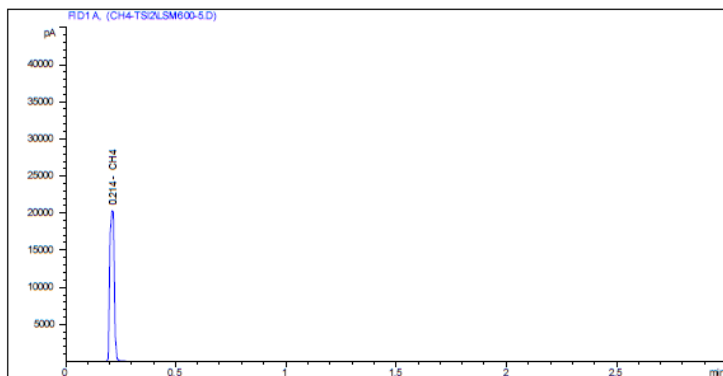
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 9:50:25 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.213	PB S+	3.42826e4	1.42638	4.89000e4		CH4
Totals :				4.89000e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TSI2\LSM600-5.D Sample Name: LSM-73-600C 5JAM

Instrument 1 6/13/2017 9:52:03 AM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 9:38:05 AM
Sample Name      : LSM-73-600C 5JAM
Acq. Operator    :
Vial             : 1
Inj              : 1
Inj Volume       : Manually
Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/11/2017 3:29:15 PM
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/13/2017 9:52:01 AM
                  (modified after loading)
=====
```

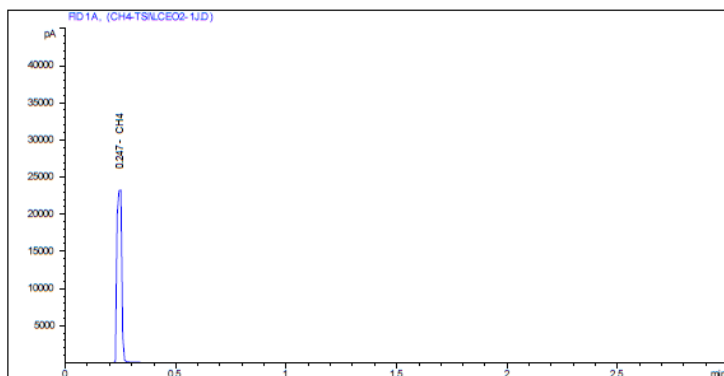
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 9:50:25 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.214	PB S+	3.10947e4	1.42635	4.43518e4		CH4
Totals :				4.43518e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TSILCE02-1J.D Sample Name: LSM-CE02-1JAM
Instrument 1 6/11/2017 3:21:18 PM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/11/2017 3:07:04 PM
Sample Name      : LSM-CE02-1JAM          Vial : 1
Acq. Operator    :                      Inj : 1
                                           Inj Volume : Manually
Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/5/2017 1:16:46 PM
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/11/2017 3:21:14 PM
                  (modified after loading)
=====
```

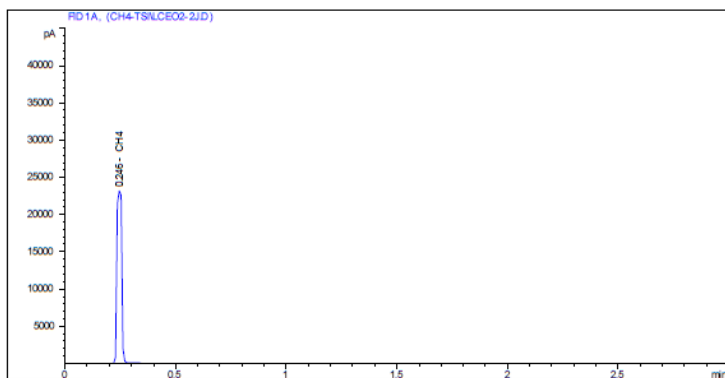
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 6/11/2017 3:21:14 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.247	BB S+	3.54144e4	1.42639	5.05148e4		CH4
Totals :				5.05148e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TSI\LCEO2-2J.D Sample Name: LSM-CEO2-2JAM
Instrument 1 6/11/2017 3:21:45 PM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/11/2017 3:10:32 PM
Sample Name      : LSM-CEO2-2JAM
Acq. Operator    :
Vial :          : 1
Inj :           : 1
Inj Volume : Manually

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/5/2017 1:16:46 PM
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/11/2017 3:21:14 PM
                  (modified after loading)
=====
```

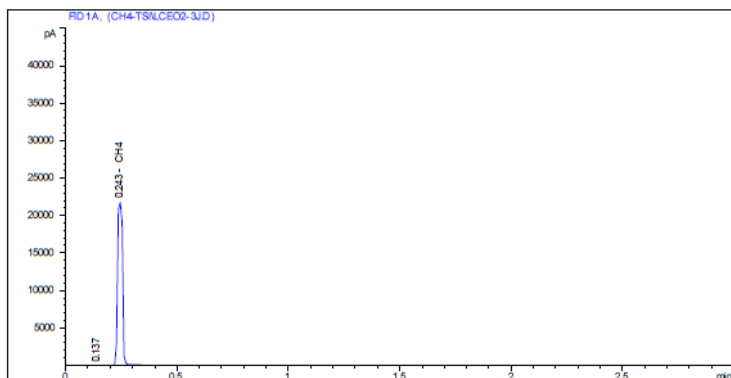
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 6/11/2017 3:21:14 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.246	PB S+	3.53419e4	1.42639	5.04114e4		CH4
Totals :				5.04114e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TS/LCEO2-3J.D Sample Name: LSM-CEO2-3JAM
Instrument 1 6/11/2017 3:21:57 PM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/11/2017 2:59:11 PM
Sample Name      : LSM-CEO2-3JAM          Vial : 1
Acq. Operator    :                      Inj : 1
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/5/2017 1:16:46 PM
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/11/2017 3:21:14 PM
                  (modified after loading)
=====
```

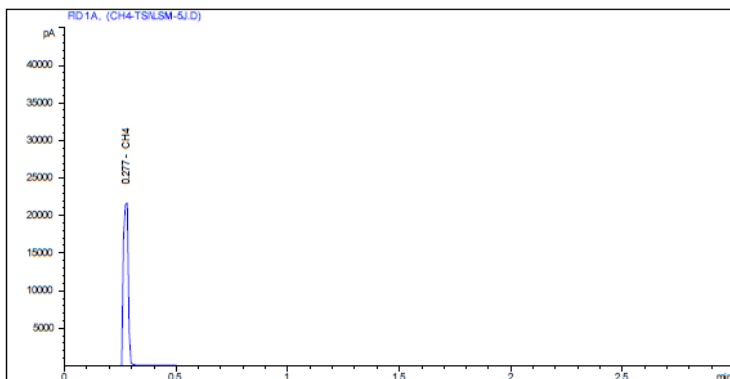
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 6/11/2017 3:21:14 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.243	PB S+	3.32124e4	1.42637	4.73732e4		CH4
Totals :				4.73732e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TSI\LSM-5J.D Sample Name: LSM-CE02-5JAM
Instrument 1 6/11/2017 3:28:25 PM

FORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/11/2017 3:22:54 PM
Sample Name     : LSM-CE02-5JAM           Vial :    1
Acq. Operator   :                        Inj  :    1
                                           Inj Volume : Manually
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/11/2017 3:21:14 PM
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/11/2017 3:28:24 PM
                  (modified after loading)
=====
```

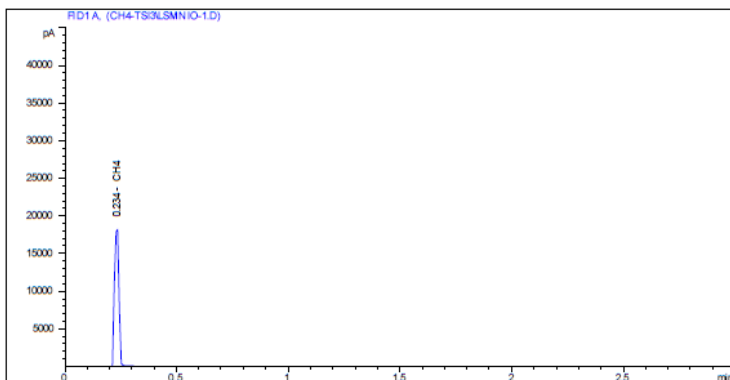
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 6/11/2017 3:28:22 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.277	BB S+	3.29965e4	1.42637	4.70652e4		CH4
Totals :				4.70652e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TS3LSMNIO-1.D Sample Name: LSM-NIO-600-1J
Instrument 1 6/13/2017 3:33:54 PM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 3:27:57 PM
Sample Name      : LSM-NIO-600-1J          Vial :    1
Acq. Operator    :                        Inj  :    1
                                           Inj Volume : Manually
Method           : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/13/2017 9:52:14 AM
=====
```

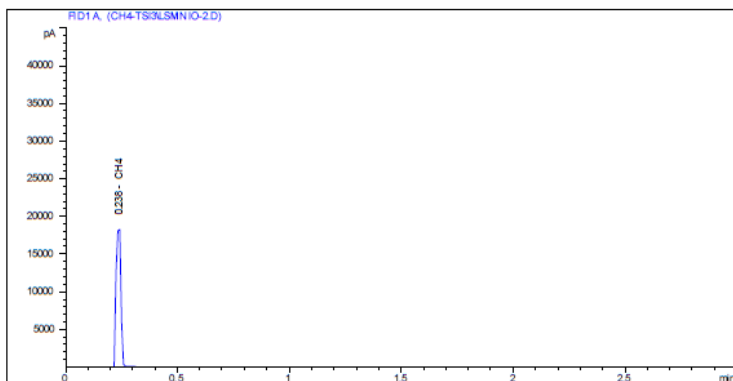
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 9:52:09 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Ant/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.234	BB S+	2.75578e4	1.42630	3.93057e4		CH4
Totals :				3.93057e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TSI3\LSMNIO-2.D Sample Name: LSM-NIO-600-2J

Instrument 1 6/13/2017 3:34:03 PM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 3:29:04 PM
Sample Name      : LSM-NIO-600-2J
Acq. Operator    :
Vial             : 1
Inj              : 1
Inj Volume       : Manually
Method           : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/13/2017 9:52:14 AM
=====
```

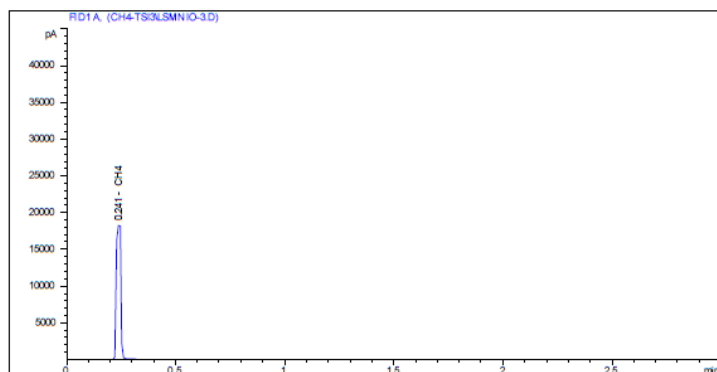
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 9:52:09 AM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.238	BB S+	2.77146e4	1.42630	3.95293e4		CH4
Totals :				3.95293e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TS3\LSMNIO-3.D Sample Name: LSM-NIO-600-3J

Instrument 1 6/13/2017 3:34:25 PM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 3:30:08 PM
Sample Name     : LSM-NIO-600-3J
Acq. Operator   :
Vial            : 1
Inj             : 1
Inj Volume      : Manually
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/13/2017 9:52:14 AM
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed    : 6/13/2017 3:34:24 PM
                  (modified after loading)
=====
```

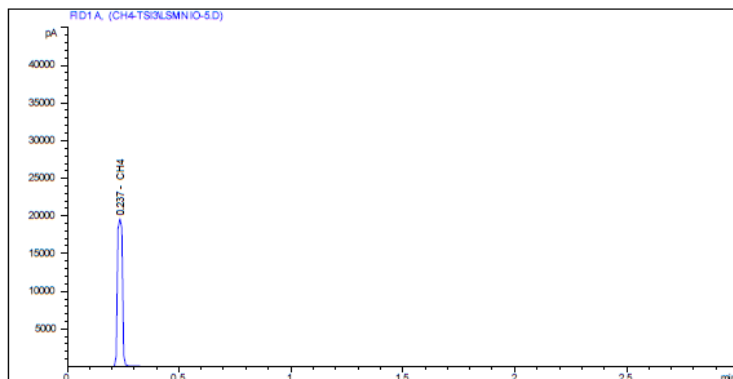
External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 3:34:21 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Ant/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.241	PB S+	2.78395e4	1.42630	3.97075e4		CH4
Totals :				3.97075e4		

*** End of Report ***



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\CH4-TS13\LSMNIO-5.D Sample Name: LSM-NIO-600-5J

Instrument 1 6/13/2017 3:34:35 PM

PORAPLOT-Q04-100uL

```
=====
Injection Date   : 6/13/2017 3:31:26 PM
Sample Name      : LSM-NIO-600-5J
Acq. Operator    :
Vial             : 1
Inj              : 1
Inj Volume       : Manually

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/13/2017 9:52:14 AM
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\BTEXPDDES.M
Last changed     : 6/13/2017 3:34:34 PM
                  (modified after loading)
=====
```

External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```
=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 6/13/2017 3:34:21 PM
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
=====
```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.237	PB S+	2.98763e4	1.42633	4.26135e4		CH4
Totals :				4.26135e4		

*** End of Report ***

BIODATA PENULIS

Mahasiswi Departemen Kimia FMIPA ITS yang bernama Hafshah Mahfuzhoh ini lahir di Jakarta pada tanggal 13 Februari 1994. Mahasiswi yang biasanya akrab dipanggil Hafshah ini bertempat tinggal di Puri Telukjambe C16/4 Desa Sirnabaya, Kecamatan Telukjambe Timur, Karawang-Jawa Barat. Mahasiswi ini telah menempuh pendidikan di SDIT Lampu Iman, SMPN 1 Karawang, dan SMK SMAK Bogor (Sekolah Menengah Analis Kimia Bogor). Selain berkuliah, mahasiswi ini juga mengikuti beberapa organisasi diantaranya pernah menjadi Sekertaris Umum Chemistry Islamic Studies 15/16, Koordinator Putri Divisi Pena Departemen Islamic Press JMMI ITS 15/16. Penulis juga merupakan salah satu anggota grup penelitian Kimia Material dan Energi di bawah bimbingan Hamzah Fansuri, Ph.D dan Wahyu Prasetyo Utomo, M.Si. Mahasiswi pemilik NRP 1413 1000 070 ini dapat dihubungi melalui nomor 085692315733 atau di mahfuzhoh13@gmail.com



